

# HYDROPHOBIC COMPOUND WITH EXCLUDED VOLUME EFFECT

Publication number: JP2002020363 (A)

Publication date: 2002-01-23

Inventor(s): ICHIHASHI MITSUYOSHI; KAWADA KEN; MATSUOKA MITSUYUKI; TAKEUCHI HIROSHI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: G02B5/30; C07C311/09; C07D239/50; C07D251/24; C07D251/34; C07D251/38; C07D251/70; C07D307/42; C07D339/08; C07D401/14; C07D403/14; C07D417/14; G02B1/04; G02F1/13363; G02F1/1337; G02B5/30; C07C311/00; C07D239/00; C07D251/00; C07D307/00; C07D339/00; C07D401/00; C07D403/00; C07D417/00; G02B1/04; G02F1/13; (IPC1-7): C07C311/09; C07D239/50; C07D251/24; C07D251/34; C07D251/38; C07D251/70; C07D307/42; C07D339/08; C07D401/14; C07D403/14; C07D417/14; G02B1/04; G02B5/30; G02F1/1337

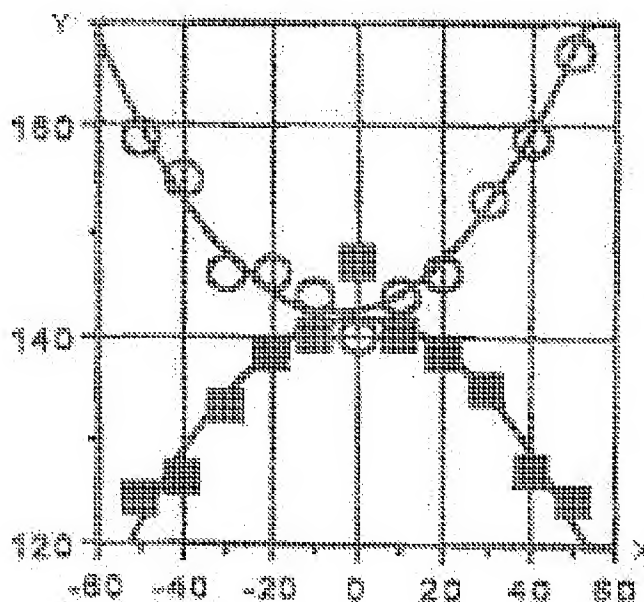
- European:

Application number: JP20000205710 20000706

Priority number(s): JP20000205710 20000706

Abstract of JP 2002020363 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrophobic compound effective for the orientation control of liquid crystalline molecules. SOLUTION: This hydrophobic compound with excluded volume effect is obtained by binding hydrophobic groups and cyclic groups to each other as shown by the formula (I): (Hb-L1-Cy1-L2)nCy2 (wherein, Hb is a 6-40C aliphatic group or 6-40C aliphatic-substituted siloxanoxy group; L1 is a single bond, alkylene, fluorine-substituted alkylene, O, S, CO, NR, SO2 or a combination thereof; Cy1 is a bivalent aromatic group or bivalent heterocyclic group; L2 is a single bond, alkylene, alkenylene, alkynylene, O, S, CO, NR, SO2 or a combination thereof; n is 2, 3 or 4; and Cy2 is an n-valent aromatic group or n-valent heterocyclic group).



Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-20363  
(P2002-20363A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 311/09		C 0 7 C 311/09	2 H 0 4 9
C 0 7 D 239/50		C 0 7 D 239/50	2 H 0 9 0
251/24		251/24	4 C 0 2 3
251/34		251/34	P 4 C 0 3 7
251/38		251/38	C 4 C 0 6 3
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-205710 (P2000-205710)

(22) 出願日 平成12年7月6日 (2000.7.6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 市橋 光芳

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 河田 憲

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性排除体積効果化合物

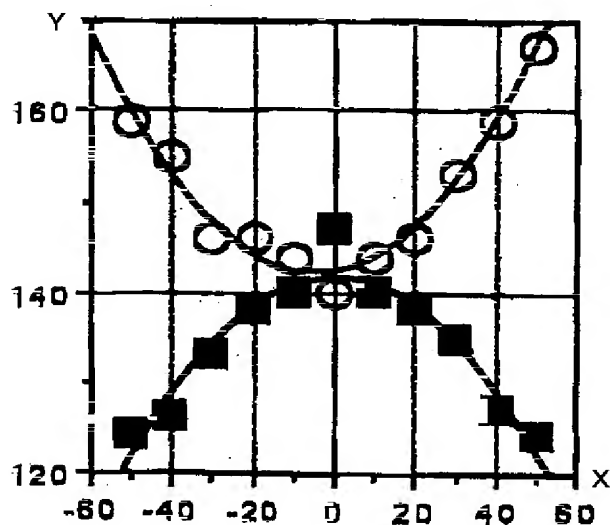
(57) 【要約】

【課題】 液晶性分子の配向制御に有効な疎水性化合物を得る。

【解決手段】 疎水性基と環状基とを下記式 (I) で表されるように連結する。

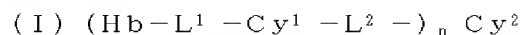
(I)  $(Hb-L^1-Cy^1-L^2-)_n Cy^2$ 

式中、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換シロキサノキシ基であり； $L^1$  は、単結合または—アルキレン基—、—フッ素置換アルキレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—あるいはそれらの組み合わせであり； $Cy^1$  は、二価の芳香族基または二価の複素環基であり； $L^2$  は、単結合または—アルキレン基—、—アルケニレン基—、—アルキニレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—あるいはそれらの組み合わせであり；nは、2、3または4であり；そして、 $Cy^2$  は、n価の芳香族基またはn価の複素環基である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)で表される疎水性排除体積効果化合物：



[式中、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換シロキサノキシ基であり； $L^1$  は、単結合または一アルキレン基、一フッ素置換アルキレン基、一O一、一S一、一CO一、一NR一、一SO<sub>2</sub>一およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基である単結合または二価の連結基であり； $Cy^1$  は、二価の芳香族基または二価の複素環基であり； $L^2$  は、単結合または一アルキレン基、一アルケニレン基、一アルキニレン基、一O一、一S一、一CO一、一NR一、一SO<sub>2</sub>一およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基であり；nは、2、3または4であり；そして、 $Cy^2$  は、n価の芳香族基またはn価の複素環基である]。

【請求項2】 式(I)において、Hbが、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換脂肪族基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項3】 式(I)において、Hbが、炭素原子数が6乃至40の分岐を有する脂肪族基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項4】 式(I)において、 $L^1$  が、一アルキレン基、一O一、一S一、一CO一、一NR一、一SO<sub>2</sub>一およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり、Rが、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項5】 式(I)において、 $Cy^1$  が、二価の芳香族基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項6】  $Cy^1$  の二価の芳香族基に、別の芳香族環が単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合を介して結合している請求項5に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項7】  $Cy^1$  および $Cy^2$  の環状構造が全体として、平面構造を形成している請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項8】 式(I)において、 $L^2$  が、一O一、一S一、一CO一、一NR一、一SO<sub>2</sub>一およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり、Rが、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項9】 式(I)において、nが、3または4である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【請求項10】 式(I)において、 $Cy^2$  が、n価のベンゼン環残基またはn価の芳香族複素環残基である請求項1に記載の疎水性排除体積効果化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、疎水性基と排除体積効果を有する複数の環状基とを連結した分子構造を有する化合物に関する。特に本発明は、液晶の配向制御または金属表面の処理に有効な疎水性化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セル、そして一枚の偏光板が、この順序で積層されている。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。棒状液晶性分子は、二枚の基板に、それぞれ設けられている配向膜によって配向させる。二枚の配向膜の間に棒状液晶性分子が注入された状態であるため、棒状液晶性分子の配向状態は二枚の配向膜によって比較的容易に制御することができる。

【0003】液晶表示装置の視野角拡大、あるいは着色の解消を目的として、液晶セルと偏光板との間に、光学補償シート（位相差板）を配置する場合が多い。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。ただし、延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成した光学的異方性層を有する光学補償シートを使用することも提案されている。光学的異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。液晶性分子の配向状態は、透明支持体と光学的異方性層との間に設けられる一枚の配向膜によって配向させる。

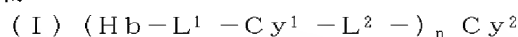
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一枚の配向膜では、液晶性分子を配向膜界面から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることが難しい。液晶性分子が均一に配向していないと、ディスクリネーションによる光散乱が生じる。本発明の目的は、液晶性分子の配向制御に有効な疎水性化合物を提供することである。本発明の別の目的は、金属表面処理剤として有用な疎水性化合物を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(10)の疎水性排除体積効果化合物により達成された。

(1) 下記式(I)で表される疎水性排除体積効果化合物：



[式中、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基ま

たは炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換シロキサノキシ基であり； $L^1$  は、単結合または—アルキレン基—、—フッ素置換アルキレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基である単結合または二価の連結基であり； $Cy^1$  は、二価の芳香族基または二価の複素環基であり； $L^2$  は、単結合または—アルキレン基—、—アルケニレン基—、—アルキニレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であって、Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基であり；nは、2、3または4であり；そして、 $Cy^2$  は、n価の芳香族基またはn価の複素環基である】。

【0006】(2) 式(I)において、Hbが、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換脂肪族基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(3) 式(I)において、Hbが、炭素原子数が6乃至40の分岐を有する脂肪族基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(4) 式(I)において、 $L^1$  が、—アルキレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり、Rが、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(5) 式(I)において、 $Cy^1$  が、二価の芳香族基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(6)  $Cy^1$  の二価の芳香族基に、別の芳香族環が単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合を介して結合している(5)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【0007】(7)  $Cy^1$  および $Cy^2$  の環状構造が全体として、平面構造を形成している(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(8) 式(I)において、 $L^2$  が、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり、Rが、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(9) 式(I)において、nが、3または4である

(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

(10) 式(I)において、 $Cy^2$  が、n価のベンゼン環残基またはn価の芳香族性複素環残基である(1)に記載の疎水性排除体積効果化合物。

【0008】

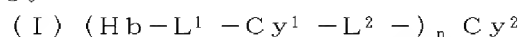
【発明の効果】本発明者の研究の結果、前記式(I)で定義されるように、疎水性基(Hb)と排除体積効果を示す複数の環状構造( $Cy^1$  および $Cy^2$ )とを連結した化合物は、液晶性分子、特に一枚の配向膜を用いた場

合の空気界面側液晶性分子の配向状態を制御する機能を有することが判明した。従って、式(I)で表される疎水性排除体積効果化合物を液晶配向促進剤として用いると、配向膜が設けられていない自由界面においても、液晶性分子を均一に配向させることができる。さらに、本発明者が研究を進めたところ、前記式(I)で定義されるように疎水性基(Hb)と排除体積効果を示す複数の環状構造( $Cy^1$  および $Cy^2$ )とを連結した化合物が、金属材料に低表面エネルギー表面を付与する機能を有していることも判明した。従って、式(I)で表される疎水性排除体積効果化合物を金属表面処理剤として用いると、金属表面に、非粘着性、撥水性、防湿性、防汚性、防錆性、着氷雪防止性、離型性、耐候性、低摩擦性あるいは耐摩擦性を付与することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】〔疎水性排除体積効果化合物〕

疎水性排除体積効果化合物は、下記式(I)で表される。



式(I)において、Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の脂肪族置換シロキサノキシ基である。Hbは、炭素原子数が6乃至40の脂肪族基であることが好ましく、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換脂肪族基または炭素原子数が6乃至40の分岐を有する脂肪族基であることがさらに好ましく、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が6乃至40の分岐を有するアルキル基であることが最も好ましい。Hbが分岐を有する脂肪族基であると、化合物の金属表面処理機能が改善される。金属表面処理剤として使用する化合物は、常温かつ常圧(金属表面処理剤として使用する条件)において液体であることが好ましい。従って、金属表面処理剤として使用する化合物は、適当な融点および沸点を有することが好ましい。融点および沸点は、二種類以上の化合物を混合することにより調節することができるが、金属表面処理機能を考慮すると、なるべく単一の化合物で液体であることが好ましい。Hbが分岐を有する脂肪族基であると、金属表面処理機能を低下させることなく、比較的容易に適当な沸点および融点を有する化合物を得ることができる。すなわち、金属表面処理機能を得るためには、Hbの疎水性基としての機能が重要である。Hbを疎水性基として機能させるため、炭素原子数を増加させると化合物の融点が上昇する。Hbが分岐を有すると、同じ炭素原子数であっても、融点が低い化合物が得られる。

【0010】脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、7乃至35であることが好ましく、8乃至30であることがより好ましく、9乃至25であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。脂肪族基には、アルキル

基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アルキル基（好ましくは、炭素原子数が1乃至5のアルキル基）、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、スルファモイル、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシ基（例、エポキシエチル）が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。フッ素置換脂肪族基において、フッ素原子が脂肪族基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。

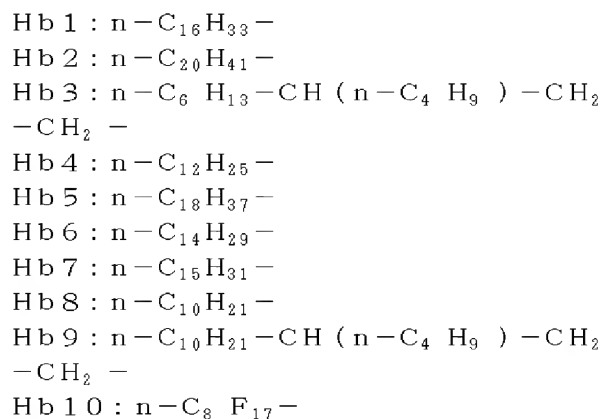
【0011】脂肪族置換シロキサノキシ基の炭素原子数は、7乃至35であることが好ましく、8乃至30であることがより好ましく、9乃至25であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。脂肪族置換シロキサノキシ基は、下記式で表される。



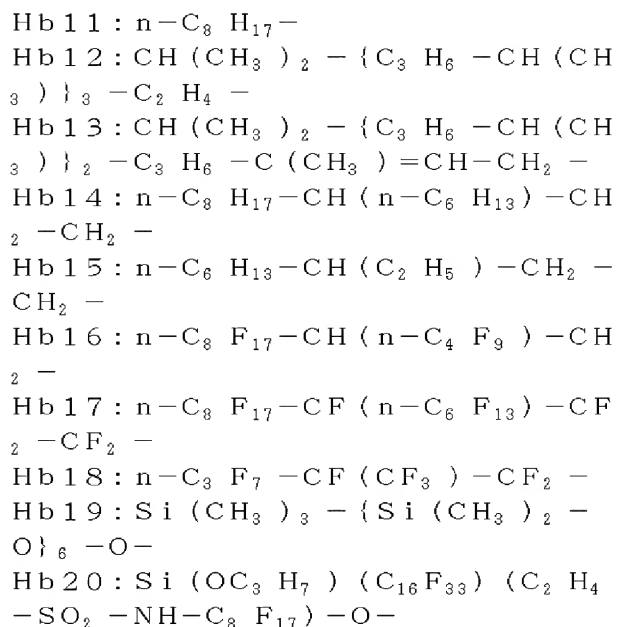
式中、 $R^1$  は、水素原子、ヒドロキシルまたは脂肪族基であり； $R^2$  は、水素原子、脂肪族基またはアルコキシ基であり；そして、 $q$ は、1乃至12の整数である。上記脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましい。脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、スルファモイル、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシ基（例、エポキシエチル）が含まれる。上記アルコキシ基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至

8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましい。以下に、Hbの例を示す。

【0012】



【0013】



【0014】式(I)において、 $L^1$  は、単結合または-アルキレン基-、-フッ素置換アルキレン基-、-O-、-S-、-CO-、-NR-、-SO<sub>2</sub>- およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基である。 $L^1$  は、-アルキレン基-、-O-、-S-、-CO-、-NR-、-SO<sub>2</sub>- およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが最も好ましい。上記アルキレン基またはフッ素置換アルキレン基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30

であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。以下に、 $L^1$  の例を示す。左側がHbに結合し、右側が $Cy^1$  に結合する。

【0015】

L10: 単結合

L11:  $-O-$

L12:  $-O-CO-$

L13:  $-O-C_4H_8-CO-$

L14:  $-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-$

L15:  $-S-$

L16:  $-N(n-C_{12}H_{25})-$

L17:  $-O-CH_2CH_2-N(n-C_3H_7)-SO_2-$

L18:  $-CF(CF_3)-\{O-CF_2-CF(CF_3)\}_3-O-$

【0016】式(I)において、 $Cy^1$  は、二価の芳香族基または二価の複素環基である。 $Cy^1$  は、二価の芳香族基であることが好ましい。二価の芳香族基は、アリーレン基および置換アリーレン基を意味する。アリーレン基の例には、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、フルオレニレン、フェナントレニレン、アントラセニレンおよびピレニレンが含まれる。フェニレンおよびナフチレンが好ましい。置換アリーレン基の置換基の例には、脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ)、アリールアゾ基(例、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ)、アルキルアミノ基(例、メチルアミノ、プロピルアミノ)、アシル基(例、アセチル、プロパノイル、オクタノイル、ベンゾイル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、カルボキシル、スルホ、カルバモイル、スルファモイルおよびウレイドが含まれる。二価の芳香族基に、別の芳香族環が単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合を介して置換基として結合していると、後述するように特定の液晶配向促進機能が得られる。また、 $Hb-L^1$  に相当する基を、置換基として有してもよい。

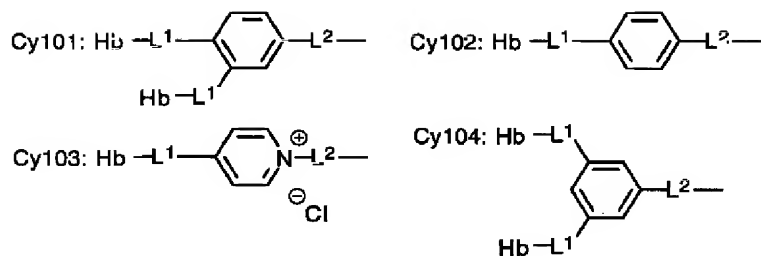
【0017】二価の複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫

黄原子が好ましい。複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダズリン環、イミダズリジン環、ピラゾール環、ピラズリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ビリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。

【0018】複素環に、他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。縮合複素環の例には、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環およびプテリジン環が含まれる。二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、置換アリーレン基の置換基の例と同様である。二価の複素環基は、複素原子(例えば、ピペリジン環の窒素原子)で、 $L^1$  または( $L^1$  が単結合の場合)分子中心の環状基( $Cy^2$ )と結合してもよい。また、結合する複素原子がオニウム塩(例、オキソニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩)を形成してもよい。 $Cy^1$  および後述する $Cy^2$  の環状構造が、全体として平面構造を形成してもよい。環状構造が全体として平面構造(すなわち円盤状構造)を形成していると、後述するように特定の液晶配向促進機能が得られる。以下に、 $Cy^1$  の例を示す。複数の $Hb-L^1$  に相当する基が二価の芳香族基または二価の複素環基に結合している場合、いずれか一つが式(I)で定義する $Hb-L^1$  であって、残りは二価の芳香族基または二価の複素環基の置換基である。

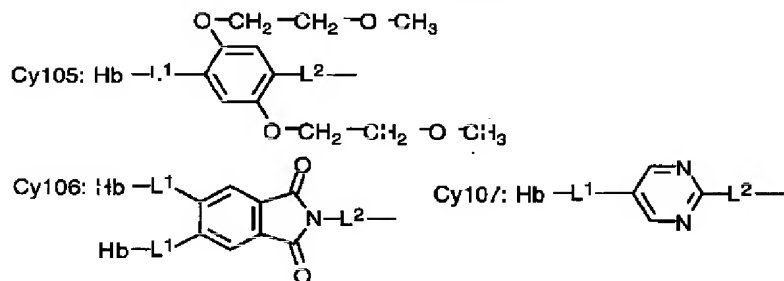
【0019】

【化1】



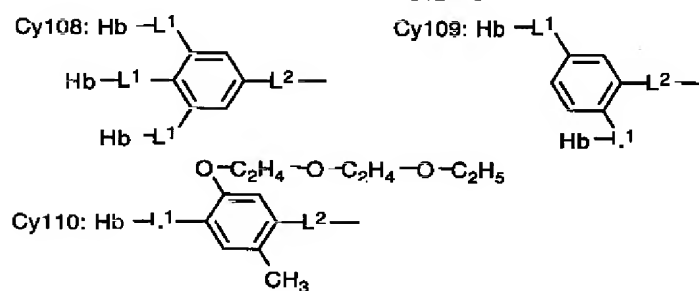
【 0 0 2 0 】

【化2】



【0021】

【化3】

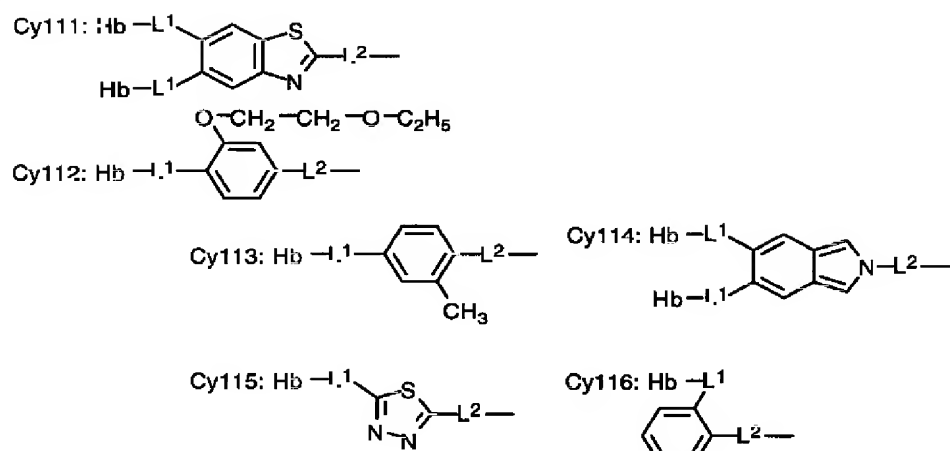


【0022】

【0023】

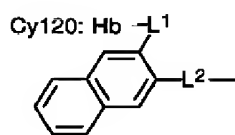
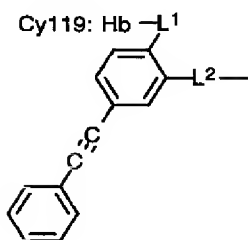
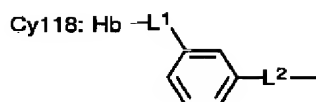
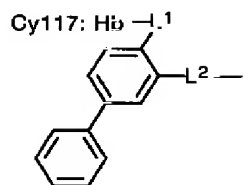
【化4】

【化5】



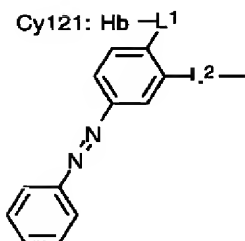
【0024】

【化6】



【0025】

【化7】



【0026】式(I)において、L<sup>2</sup>は、単結合または—アルキレン基—、—アルケニレン基—、—アルキニレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30のアルキル基である。L<sup>2</sup>は、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO<sub>2</sub>—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至20のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが最も好ましい。上記アルキレン基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。上記アルケニレン基またはアルキニレン基の炭素原子数は、2乃至40であることが好ましく、2乃至30であることがより好ましく、2乃至20であることがさらに好ましく、2乃至15であることがさらにまた好ましく、2乃至12であることが最も好ましい。以下に、L<sup>2</sup>の例を示す。左側がCy<sup>1</sup>に結合し、右側がCy<sup>2</sup>に結合する。

【0027】

L20: 単結合

L21: —S—

L22: —NH—

L23: —NH—SO<sub>2</sub>—NH—

L24: —NH—CO—NH—

L25: —SO<sub>2</sub>—

L26: —O—NH—

L27: —C≡C—

L28: —CH=CH—S—

L29: —CH<sub>2</sub>—O—L30: —N(CH<sub>3</sub>)—

L31: —CO—O—

【0028】式(I)において、nは、2、3または4である。nは、3または4であることが好ましい。式(I)において、Cy<sup>2</sup>は、n価の芳香族基またはn価の複素環基である。芳香族基の芳香族環の例には、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環およびピレン環が含まれる。ベンゼン環およびナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ)、アリアルオキシ基(例、フェノキシ)、アリアルアゾ基(例、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ)、アルキルアミノ基(例、メチルアミノ、プロピルアミノ)、アリアルアミノ基(例、フェニルアミノ)、アシル基(例、アセチル、プロパノイル、オクタノイル、ベンゾイル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、カルボキシル、スルホ、カルバモイル、スルファモイルおよびウレイドが含まれる。

【0029】複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好まし

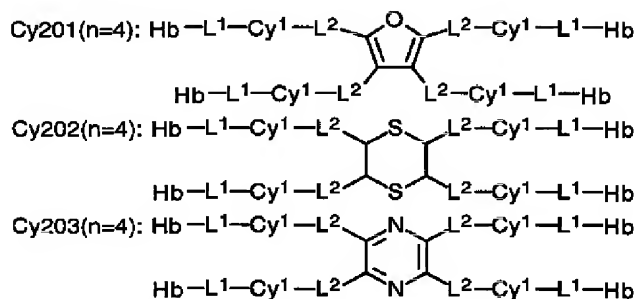


い。複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン

環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。トリアジン環が好ましく、1, 3, 5-トリアジン環が特に好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。ただし、単環式複素環が好ましい。以下に、Cy<sup>2</sup> の例を示す。

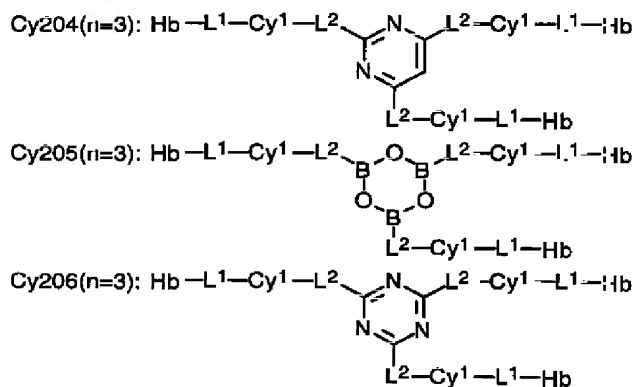
【0030】

【化8】



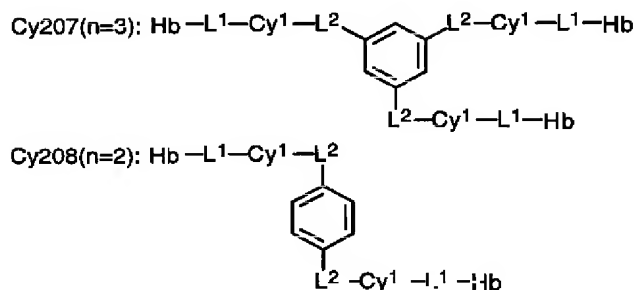
【0031】

【化9】



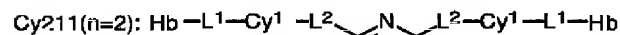
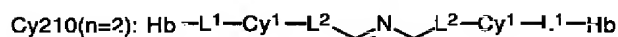
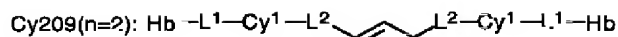
【0032】

【化10】



【0033】

【化11】

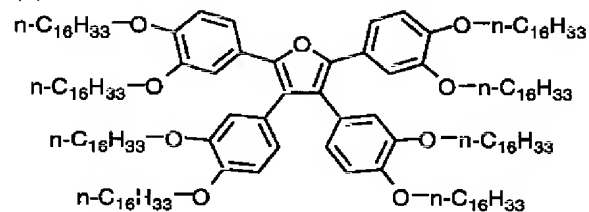


【0034】疎水性排除体積効果化合物は、以上述べた疎水性基（Hb）、連結基（ $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ ）および環状基（ $\text{Cy}^1$ 、 $\text{Cy}^2$ ）を組み合わせた化合物である。これらの組み合わせについて、特に制限はない。以下に、式（I）で表される疎水性排除体積効果化合物の例を示す。

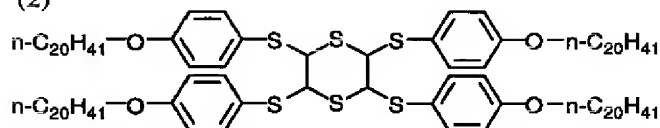
【0035】

【化12】

(1)

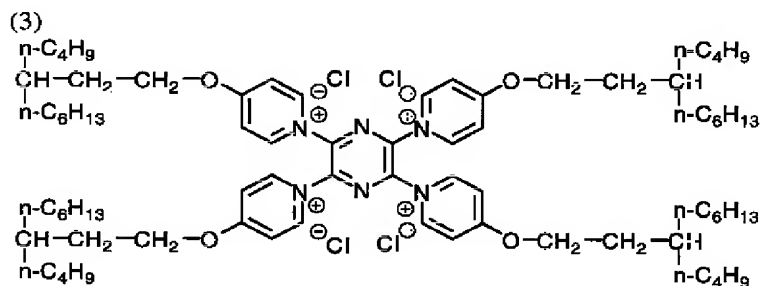


(2)



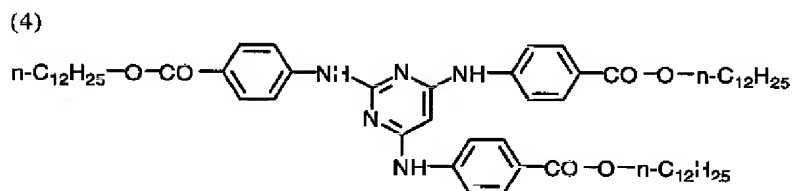
【0037】

【化14】



【0038】

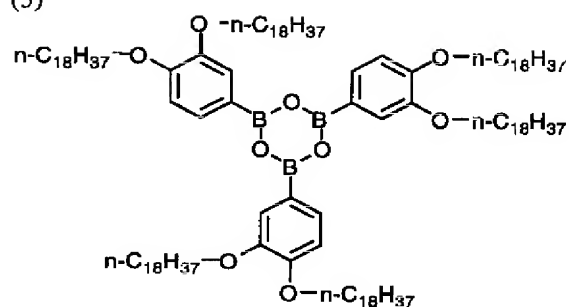
【化15】



【0039】

【化16】

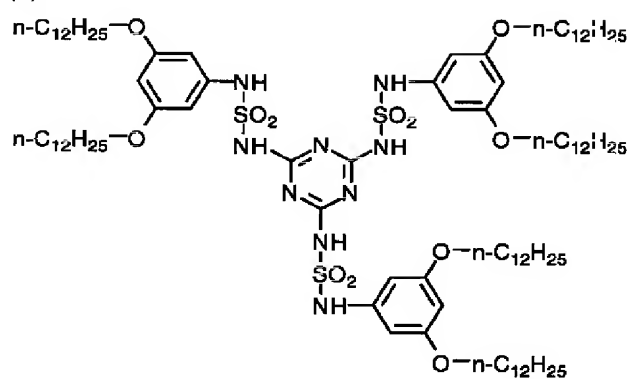
(5)



【0040】

【化17】

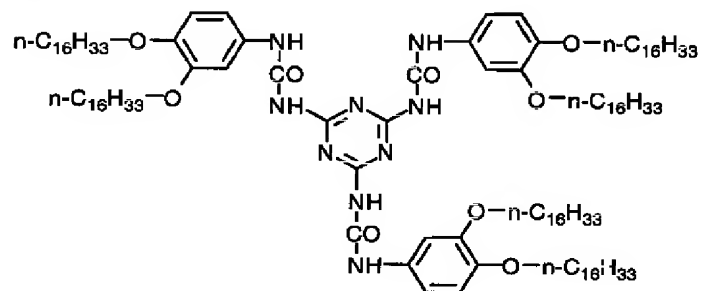
(6)



【0041】

【化18】

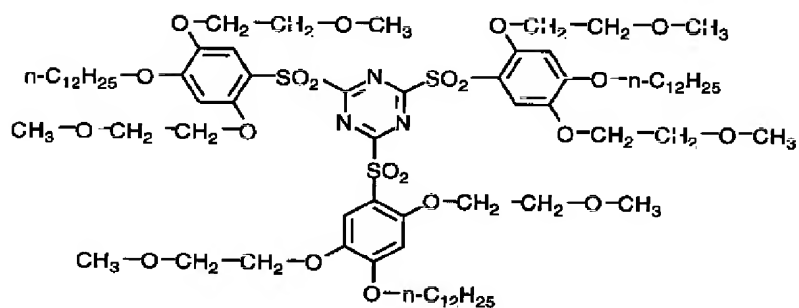
(7)



【0042】

【化19】

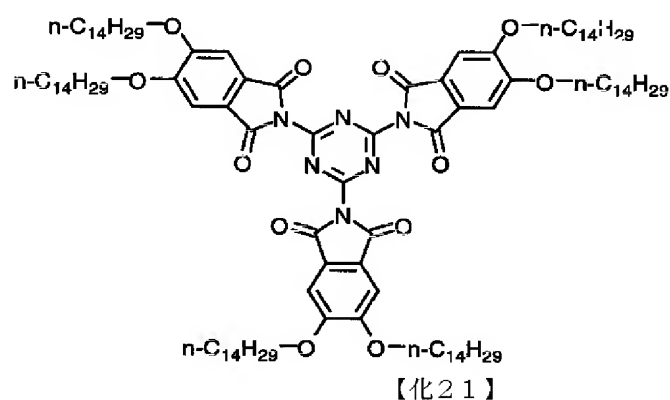
(8)



【0043】

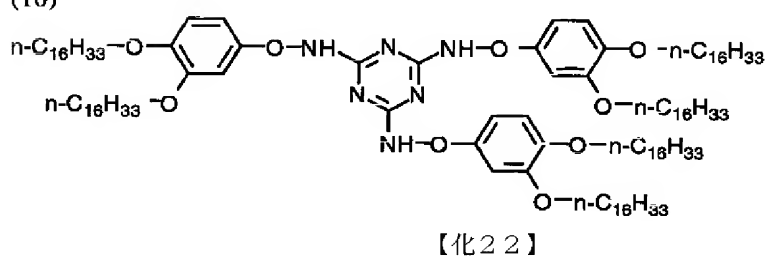
【化20】

(9)



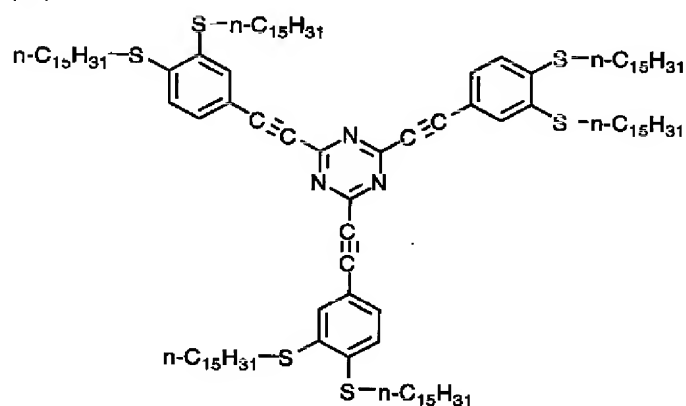
【0044】

(10)



【0045】

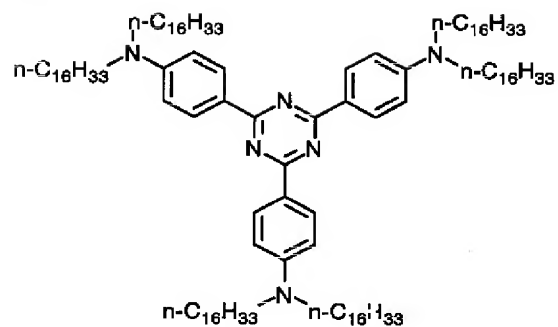
(11)



【0046】

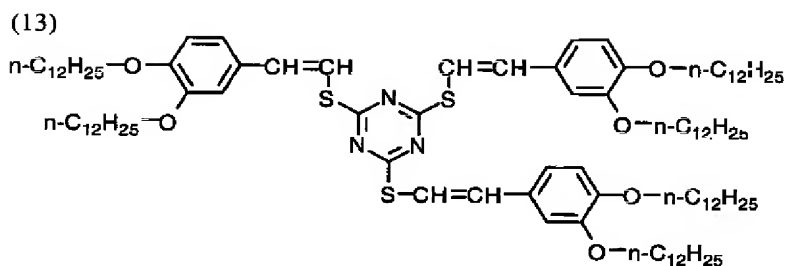
【化23】

(12)



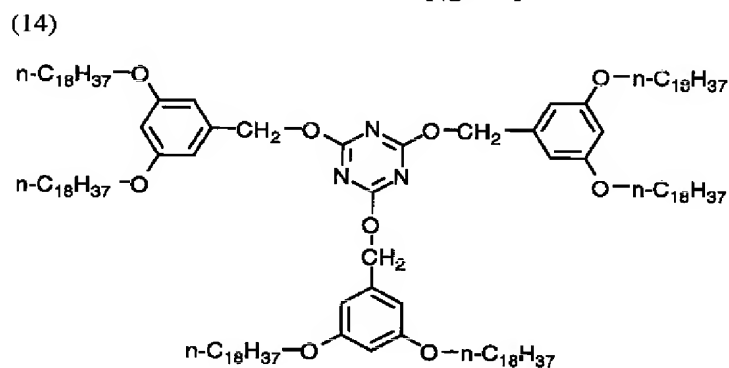
【0047】

【化24】



【0048】

【化25】

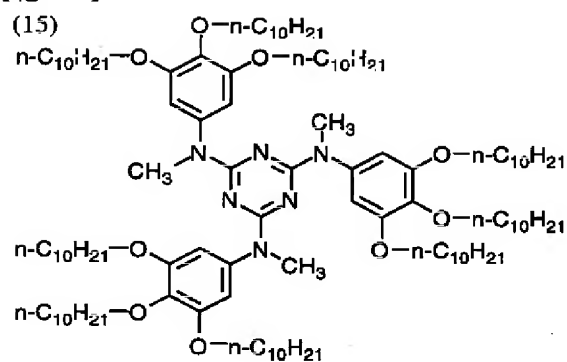


【0049】

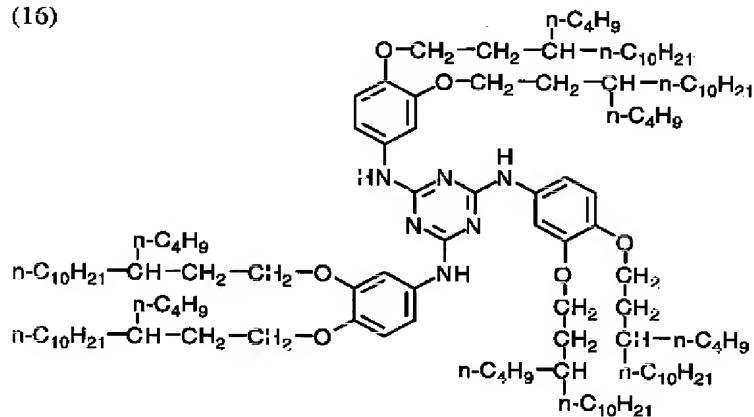
【0050】

【化26】

【化27】

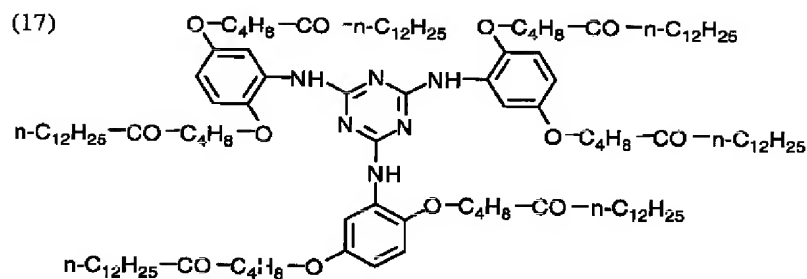


(16)



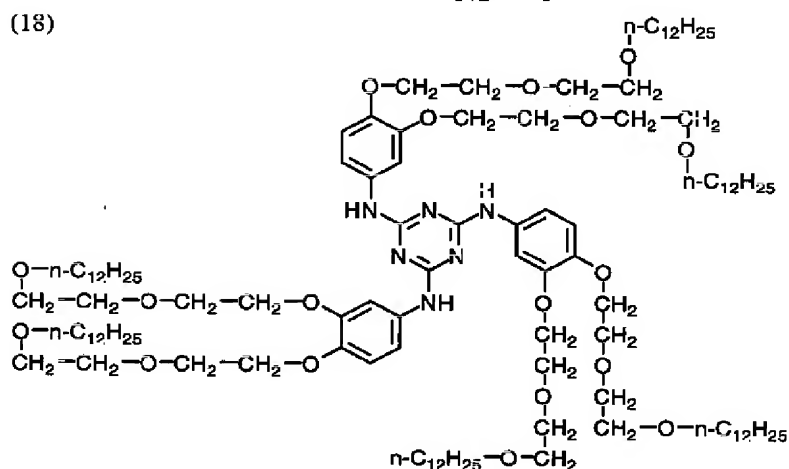
【0051】

【化28】



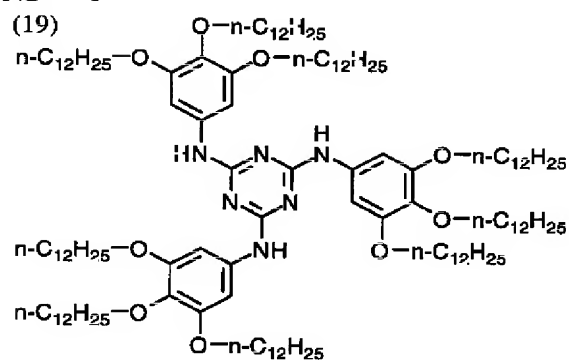
【0052】

【化29】

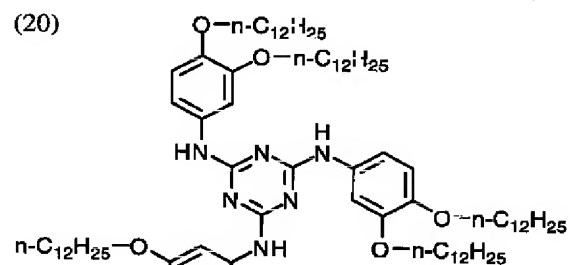


【0053】

【化30】



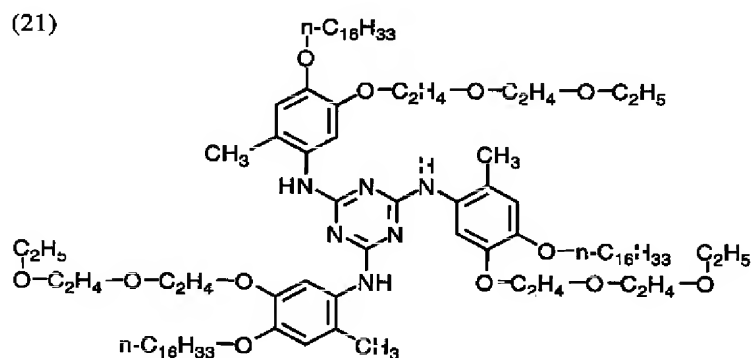
【化31】



【0055】

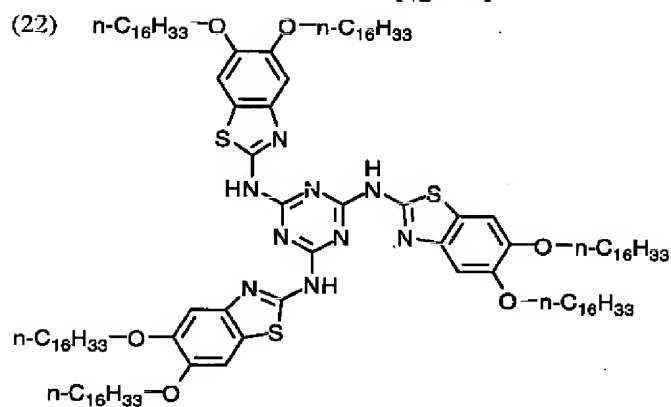
【化32】

【0054】



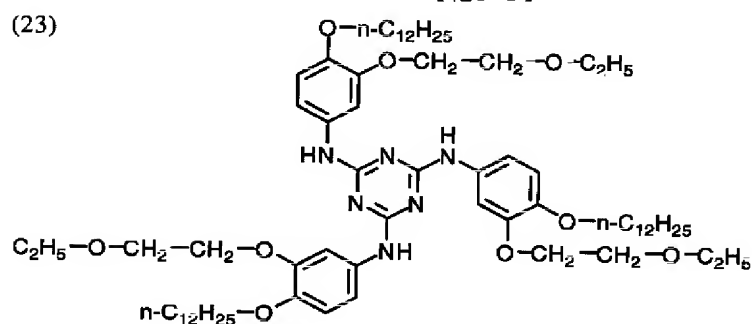
【0056】

【化33】



【0057】

【化34】

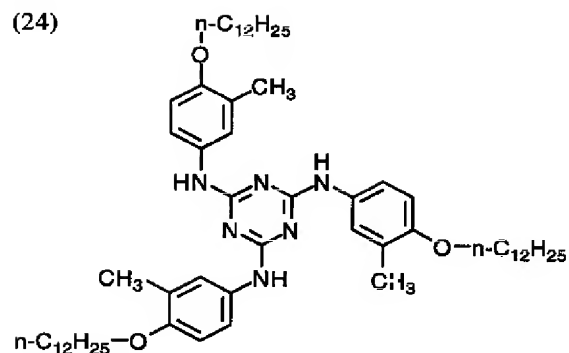


【0058】

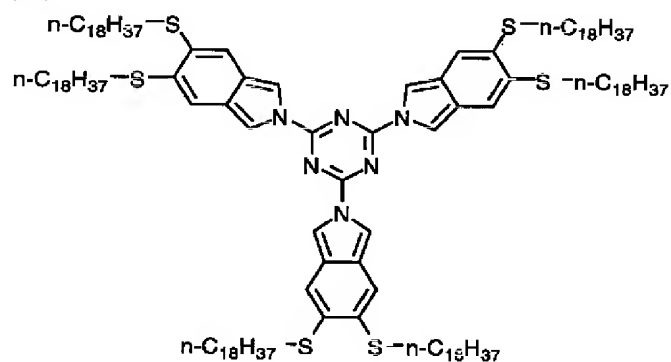
【0059】

【化35】

【化36】



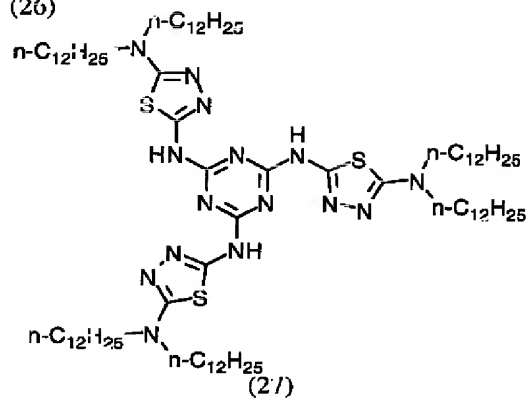
(25)



【0060】

【化37】

(26)

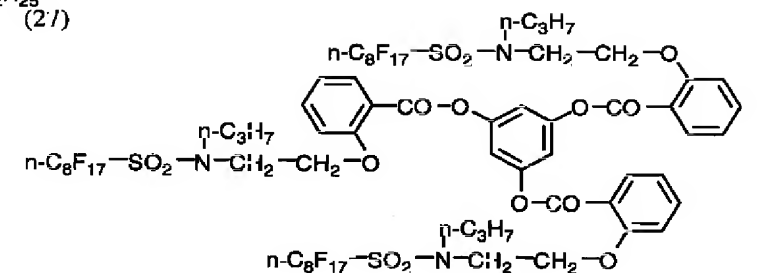


【0061】

【化38】

【0062】

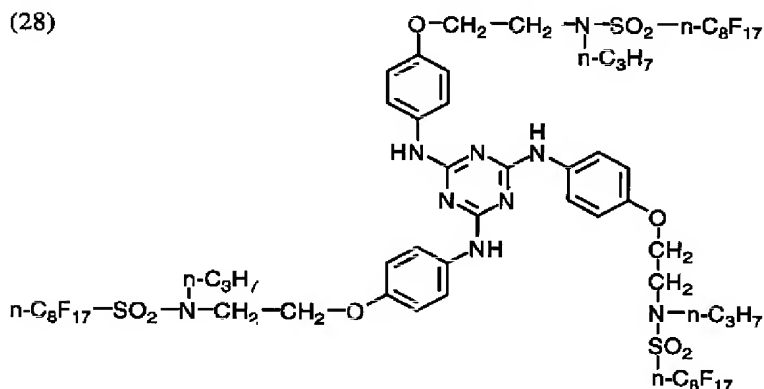
(28)



【化39】

【0063】

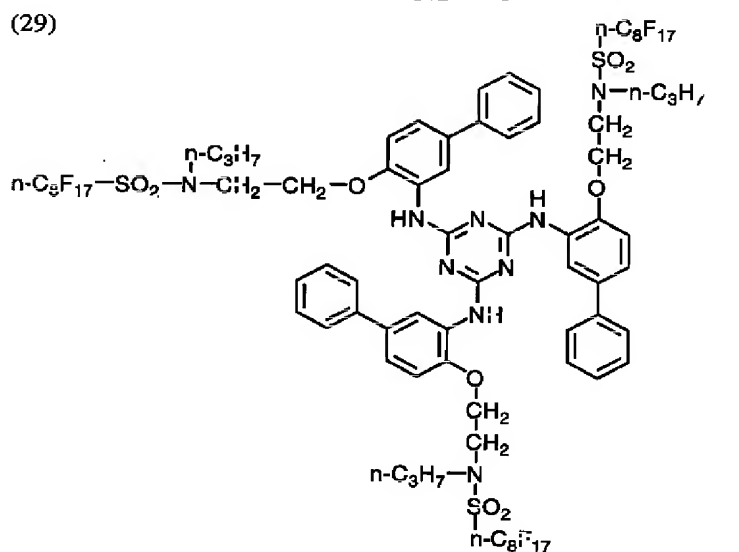
(29)



【化40】

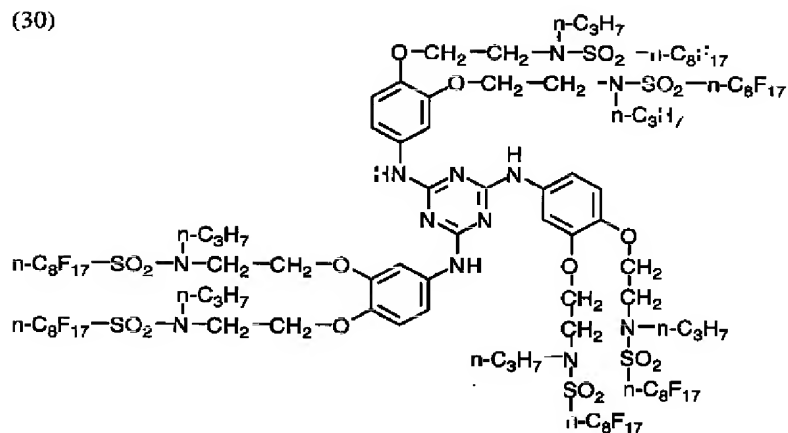
【0064】

【化41】



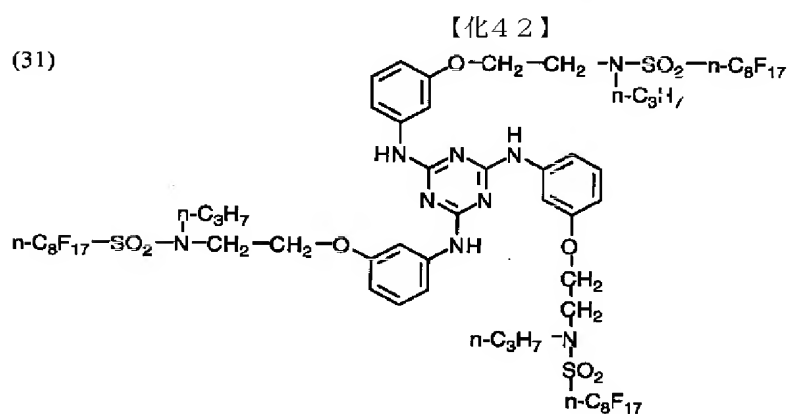


(30)



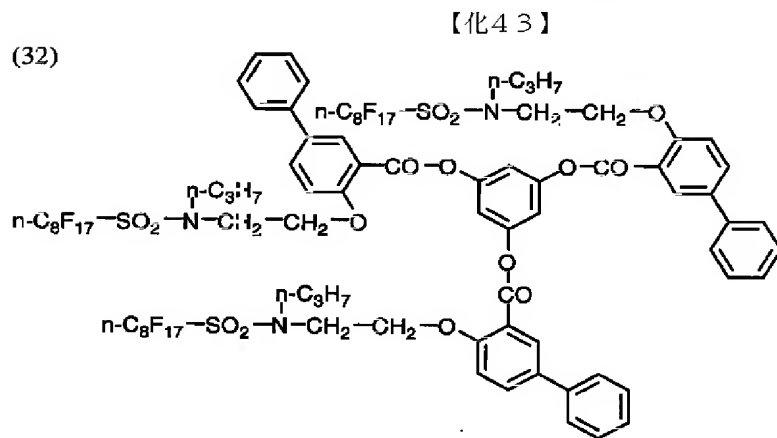
【0065】

(31)



【0066】

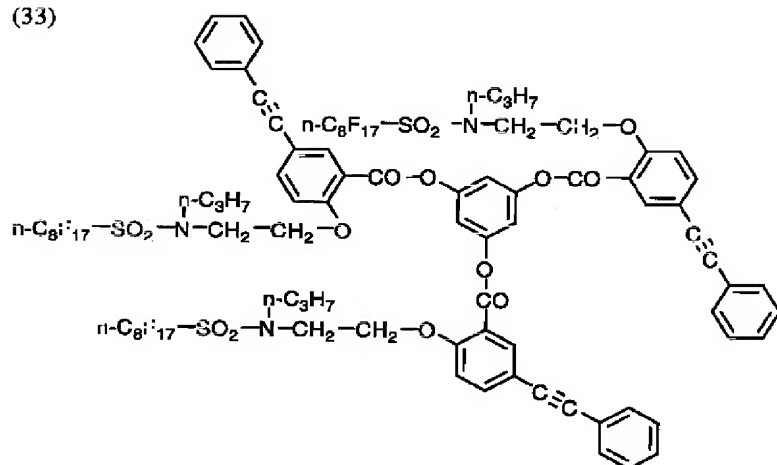
(32)



【0067】

【化44】

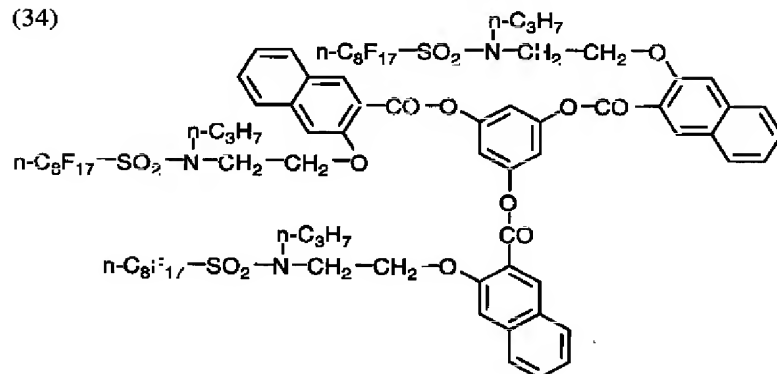
(33)



【0068】

【化45】

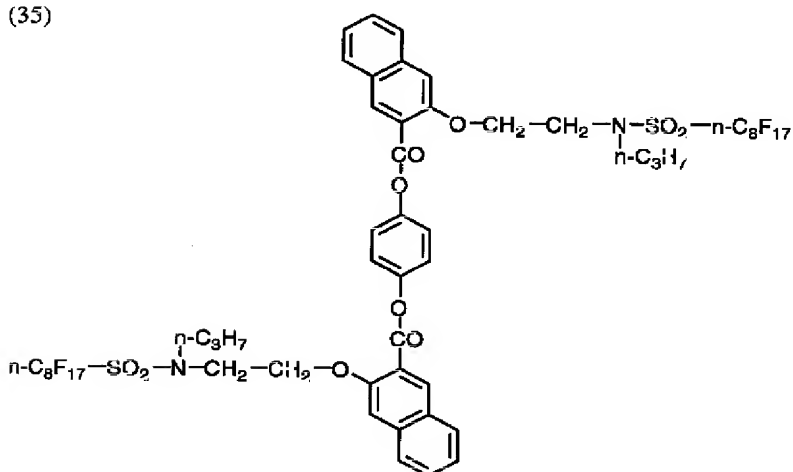
(34)



【0069】

【化46】

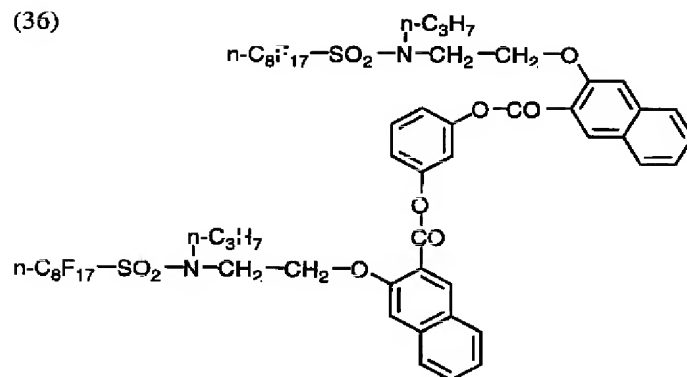
(35)



【0070】

【化47】

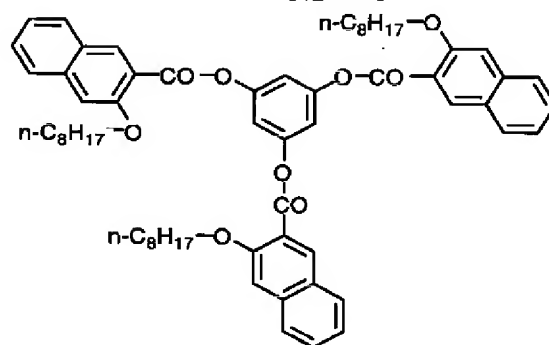
(36)



【0071】

【化48】

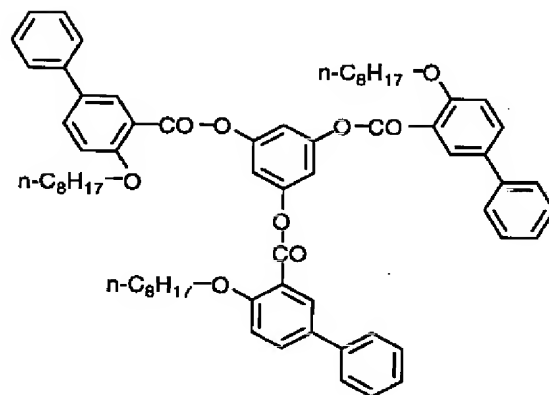
(37)



【0072】

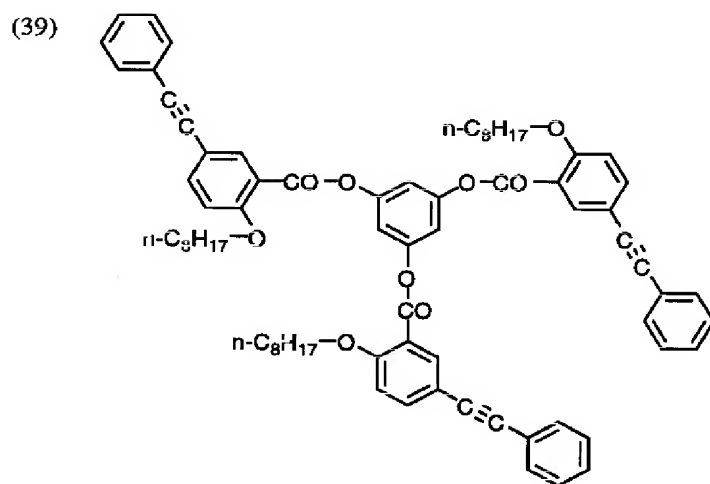
【化49】

(38)



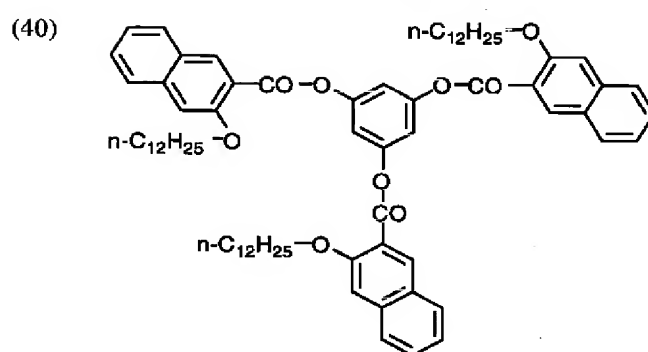
【0073】

【化50】



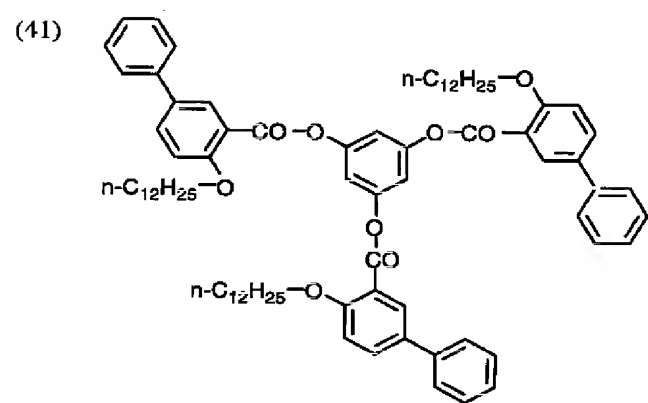
【0074】

【化51】



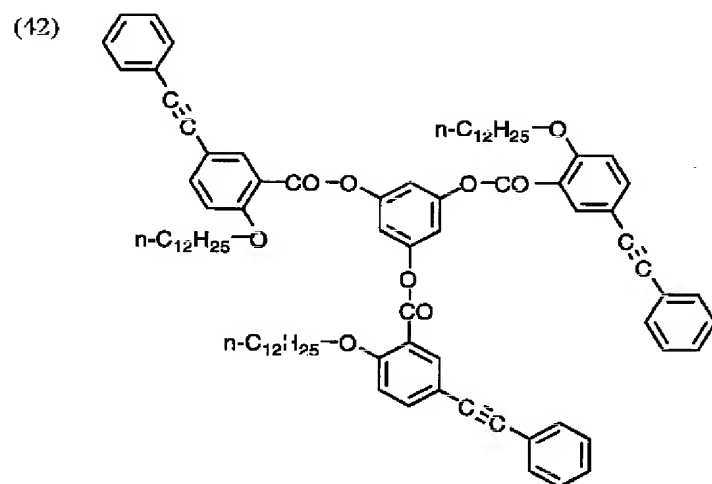
【0075】

【化52】



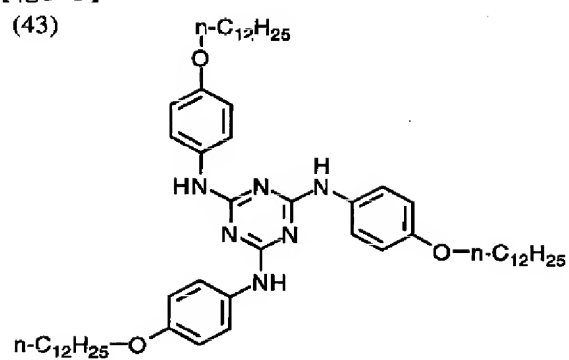
【0076】

【化53】



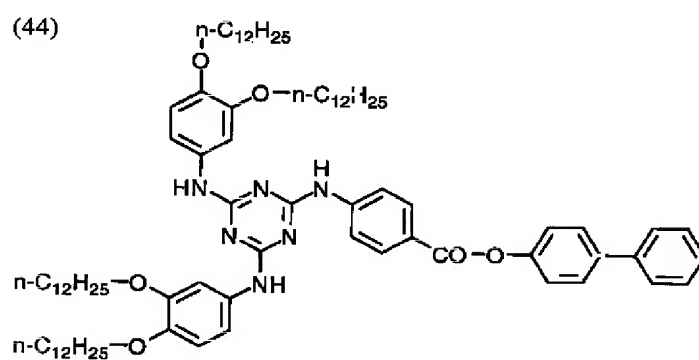
【0077】

【化54】



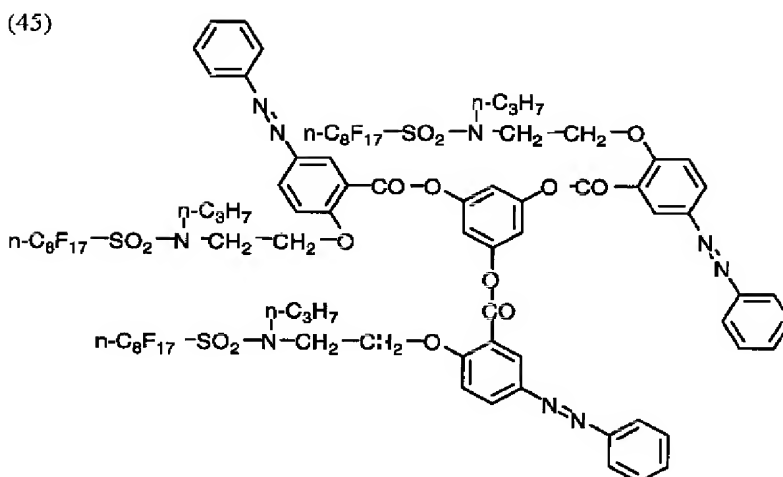
【0078】

【化55】

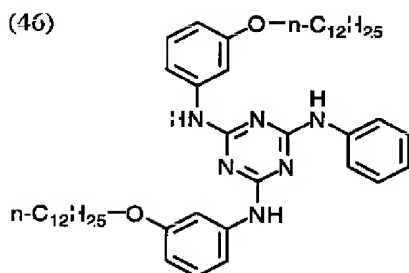


【0079】

【化56】



【0080】  
【化57】



【0081】〔液晶配向促進機能〕式（I）で表される化合物は、液晶と混合して塗布した後に空気界面側に偏在することができる。空気界面側に偏在するためには、液晶と不相溶であること、すなわち液晶と相分離する必要がある。式（I）で表される化合物では、疎水性基（Hb）が機能して、液晶との相分離が起こる。なお、疎水性基（Hb）がフッ素置換脂肪族基であると、明確な相分離が起こる。さらに、液晶の配向を促進するためには、比較的剛直で液晶の分子極特性に近い性質を有する部分構造が必要である。排除体積効果を有する複数の環状構造（Cy<sup>1</sup> およびCy<sup>2</sup>）は、上記のような部分構造に該当する。本発明者は、式（I）で表される化合物が空気界面近傍で、疎水性基（Hb）を空気側に向け、排除体積効果を有する環状構造（Cy<sup>1</sup> およびCy<sup>2</sup>）を液晶側に向けて存在していると推定している。排除体積効果を有する環状構造（Cy<sup>1</sup> およびCy<sup>2</sup>）は、全体として平面構造を形成する場合と、一部の環状構造が液晶側に杭のように突き出した構造を有する場合（例えば、少なくとも二つの環を、単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合により結合した構造を含む場合）とがある。

【0082】環状構造が全体として平面構造を形成する場合、式（I）で表される化合物は棒状液晶に対して、水平配向効果を示す。環状構造が全体として平面構造を形成する場合、ディスコティック液晶に対しては、排除体積効果を有する環状構造（Cy<sup>1</sup> およびCy<sup>2</sup>）が親

水性であるか疎水性であるかの違いに応じて、水平配向効果または垂直配向効果を示す。一部の環状構造が液晶側に杭のように突き出した構造を有する場合は、棒状液晶とディスコティック液晶の双方に対して、垂直配向効果を示す。以上のように、液晶と式（I）で表される化合物との間の静電的な分子間の引力と排除体積効果による斥力を、化合物の分子構造、特に排除体積効果を有する環状構造（Cy<sup>1</sup> およびCy<sup>2</sup>）を変化させることで自由に制御することができる。すなわち、式（I）で表される化合物の種類を適切に選択することによって、空気界面側での液晶性分子の傾斜角を、液晶性分子の種類に限定されることなく、任意に制御できる。液晶配向促進剤として用いる化合物は、液晶の量の0.01乃至20質量%の量で使用することが好ましく、0.1乃至5質量%の量で使用することがさらに好ましい。

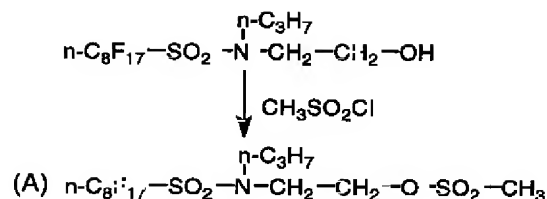
【0083】〔金属表面処理機能〕式（I）で表される化合物の疎水性基（Hb）には、金属材料に低表面エネルギー表面を付与する機能もある。従って、式（I）で表される化合物で金属表面を処理すると、非粘着性、撥水性、防湿性、防汚性、防錆性、着氷雪防止性、離型性、耐候性、低摩擦性や耐摩擦性のような複合機能をより効果的に発現させることができる。従来の金属表面処理剤は、金属表面の処理剤の被膜が剥離または破壊されやすいとの問題があった。式（I）で表される化合物の環状構造（Cy<sup>1</sup>、Cy<sup>2</sup>）は、排除体積効果を有し、金属表面との親和性が優れている。そのため、金属表面に形成される処理剤（式（I）で表される化合物）の皮膜の強度も、従来の金属表面処理剤と比較して優れている。

【0084】

【実施例】〔実施例1〕

【0085】

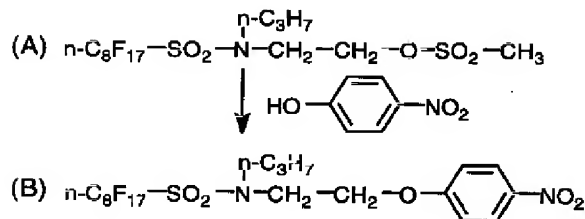
【化58】



【0086】(化合物(A)の合成) 攪拌器を装着した200ml三ツ口フラスコに、フッ素系界面活性剤(メガファックF-104、大日本インキ化学工業(株)製)34.9g(0.06mol)、テトラヒドロフラン50mlおよびトリエチルアミン8.37ml(0.06mol)を加え、攪拌して溶液を得た。溶液を-5℃に冷却し、メタンスルホニルクロリド4.64ml(0.06mol)をテトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温下で1時間攪拌した。酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄した後、酢酸エチル相を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、39.3gの化合物(A)を得た(収率99%)。化合物(A)は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0087】

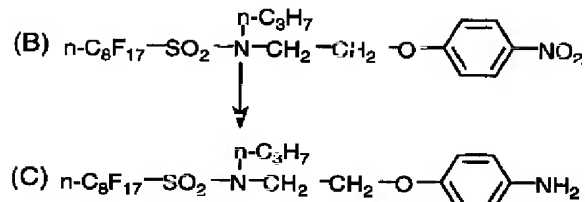
【化59】



【0088】(化合物(B)の合成) 攪拌器を装着した200ml三ツ口フラスコに、p-ニトロフェノール7.4g(0.053mol)、得られた化合物(A)39.3g(0.059mol)およびN,N-ジメチルホルムアミド100mlを加え、攪拌して溶液を得た。炭酸カリウム29.5g(0.21mol)を加え、130℃に加熱して30分間攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄し、酢酸エチル相を分液採取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、メタノール300mlで攪拌洗浄して、化合物(B)26.9g(収率71%)を得た。

【0089】

【化60】

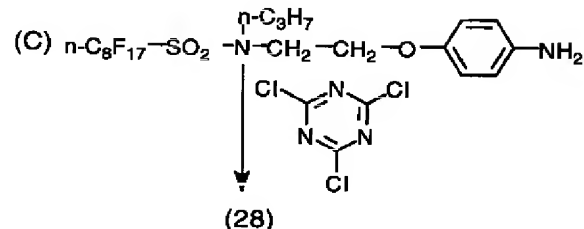


【0090】(化合物(C)の合成) 攪拌器と還流冷却器とを装着した300ml三ツ口フラスコに、還元鉄

8.48g(0.152mol)、イソプロピルアルコール150ml、水60mlおよび塩化アンモニウム0.30g(5.7ミリモル)を加え、90℃に加熱攪拌し、還流させた。この中に、得られた化合物(B)26.8g(0.038mol)を徐々に添加し、そのまま2時間加熱攪拌を続けた。加熱状態のまま、テトラヒドロフラン100mlを添加して、セライト濾過した。濾液を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、ハルツ状(粘稠液状)の化合物(C)20.5g(収率80%)を得た。

【0091】

【化61】

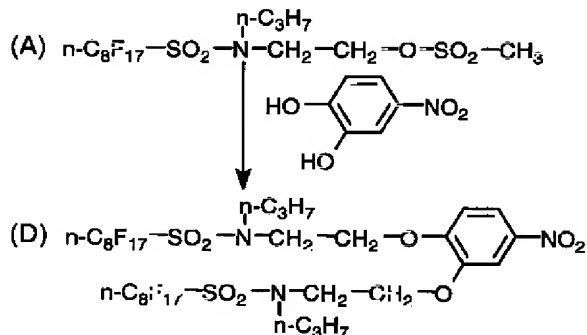


【0092】(化合物(28)の合成) 攪拌器と還流冷却器とを装着した500ml三ツ口フラスコに、得られた化合物(C)20.4g、メチルエチルケトン200ml、シアヌルクロライド2.03g(0.011mol)および炭酸カリウム13.8g(0.10mol)を加え、窒素気流下100℃で6時間加熱攪拌した。室温に冷却後、酢酸エチル/飽和食塩水で抽出、洗浄し、酢酸エチル相を分取した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルを減圧留去したのち、アセトン110mlとイソプロピルアルコール330mlとで再結晶した。収量7.28g(収率38%)、融点227℃。CDCl<sub>3</sub>を溶媒とする<sup>1</sup>H-NMR: 1.0ppm, triplet, 3H; 1.3ppm, multiplet, 2H; 3.4~4.0ppm, multiplet, 4H; 4.2ppm, triplet, 2H; 6.9ppm, doublet, 2H; 7.5ppm, doublet, 2H

【0093】[実施例2]

【0094】

【化62】

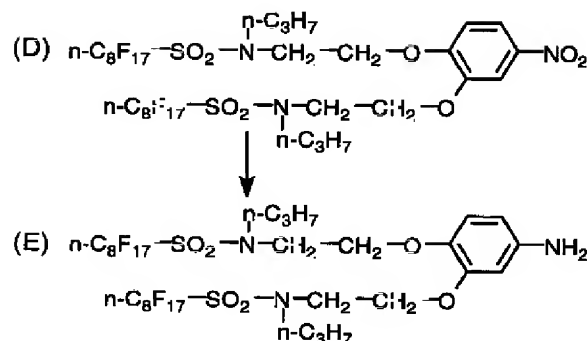


【0095】(化合物(D)の合成) 実施例1で得られた化合物(A)およびニトロカテコールを用い、実施例

1の化合物(B)の合成と同様にして、化合物(D)を合成した(収率84%)。

【0096】

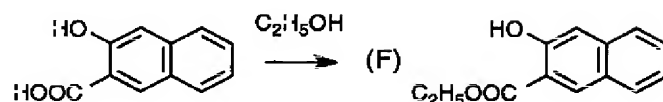
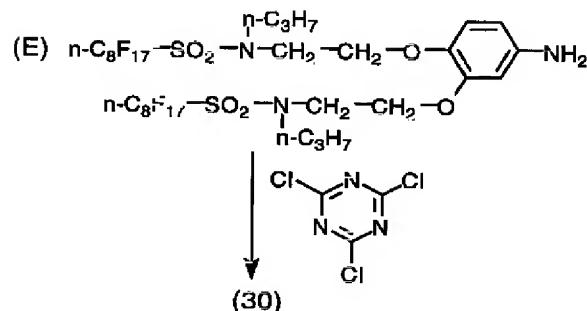
【化63】



【0097】(化合物(E)の合成)得られた化合物(D)を用い、実施例1の化合物(C)の合成と同様にして、化合物(E)を合成した(収率88%)。

【0098】

【化64】



【0102】(化合物(F)の合成)3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸20g(0.11mol)およびp-トルエンスルホン酸19g(0.1mol)をエタノール400mlに溶解し、3時間加熱還流した。反応液を水1リットルにあげ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=20/1)で精製し、化合物(F)を17g(0.079mol)得た。

【0103】

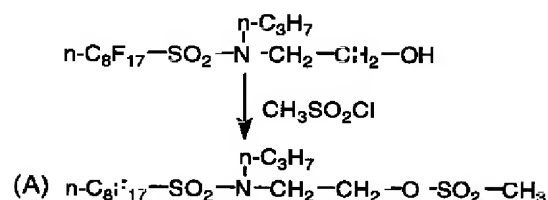
【化66】

【0099】(化合物(30)の合成)得られた化合物(E)と塩化シアヌルを用い、実施例1の化合物(28)の合成と同様にして、化合物(30)を合成した。精製はシリカゲルを固定相、ヘキサン/酢酸エチル(2/1)を展開相とするカラムクロマトグラフィーを用いた。収率33%、融点81~83℃。CDCl<sub>3</sub>を溶媒とする<sup>1</sup>H-NMR: 0.9ppm, triplet, 6H; 1.6~1.8ppm, multiplet, 4H; 3.4~3.6ppm, multiplet, 8H; 4.2ppm, triplet, 4H; 6.8~7.4ppm, multiplet, 3H

【0100】[実施例3]

【0101】

【化65】



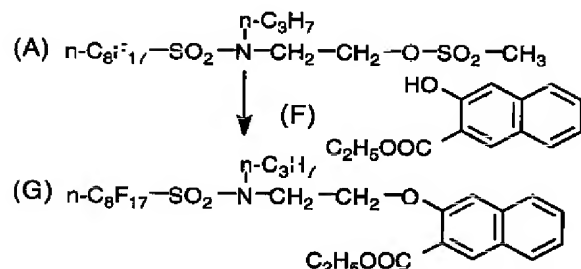
【0104】(化合物(A)の合成)フッ素系界面活性剤(メガファックF-104、大日本インキ化学工業(株)製)29g(0.05mol)およびトリエチルアミン7.1mlをテトラヒドロフラン150mlに溶解し、溶液を-5℃以下に冷却した。メタンスルホニルクロリド4ml(0.05mol)をテトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を、反応液の温度が5℃以上にならない速度で滴下した。滴下後、反応液を室温にて1時間攪拌した。反応液を水1リットルにあげ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、化



化合物(A)を油状物として得た。化合物(A)は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0105】

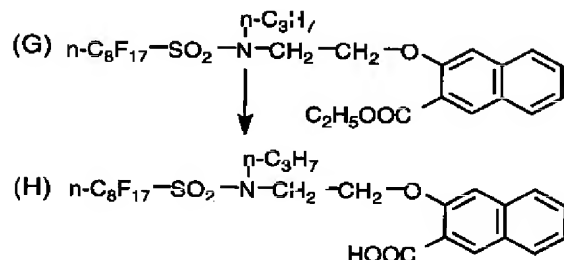
【化67】



【0106】(化合物(G)の合成) 得られた化合物(A)および化合物(F) 10g (0.046モル)をN,N-ジメチルホルムアミド100mlに溶解し、炭酸カリウム30g (0.21モル)を加えて120℃にて3時間加熱撹拌した。反応液を水1リットルにあげ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を4%希塩酸で洗い、有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で精製し、化合物(G)を29g (0.037モル)得た。

【0107】

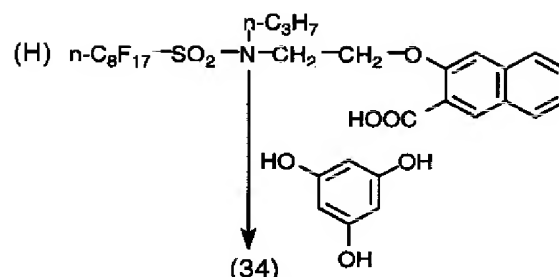
【化68】



【0108】(化合物(H)の合成) 得られた化合物(G) 29g (0.037モル)をエタノール100mlに溶解し、その溶液に水酸化ナトリウム3g (0.074モル)を水100mlに溶解したアルカリ水溶液を加え、80℃にて1時間加熱撹拌した。反応液を冷却後、反応液に1モル/リットル塩酸100mlを加えて、酢酸エチル500mlで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製し、化合物(H)を26g (0.035モル)得た。

【0109】

【化69】

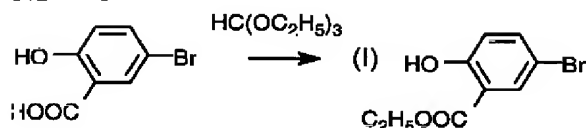


【0110】(化合物(34)の合成) メタンスルホンクロリド1.16ml (0.015モル)をテトラヒドロフラン20mlに溶解し、-5℃以下に冷却した。溶液に、得られた化合物(H) 11.3g (0.015モル)とエチルジイソプロピルアミン2.8ml (0.015モル)をテトラヒドロフラン10mlに溶解した溶液を反応液の温度が5℃以上にならない速度で滴下した。滴下後、室温にて30分間撹拌した。反応液を5℃以下に冷却し、エチルジイソプロピルアミン2.8ml (0.015モル)および4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.3g (2.4ミリモル)を加え、続いて1,3,5-トリヒドロキシベンゼン二水合物0.74g (4.6ミリモル)を硫酸ナトリウムで脱水したテトラヒドロキシフラン溶液10mlを滴下した。滴下後、反応液を室温で3時間撹拌した後、反応液を水200mlにあげ、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=6/1)で精製し、化合物(34)を8.2g (3.4ミリモル)得た。融点は、113~116℃であった。CDC1<sub>3</sub>を溶媒とする<sup>1</sup>H-NMR (TMS=0ppm.): 8.25 (d, 3H); 7.73 (d, 3H); 7.50 (d, 6H); 7.35 (d, 6H); 7.27 (s, 3H); 7.10 (s, 3H); 7.00 (d, 3H); 4.33 (bs, 6H); 3.40~4.20 (m, 12H); 1.50~1.90 (m, 6H); 0.88 (t, 9H)

【0111】[実施例4]

【0112】

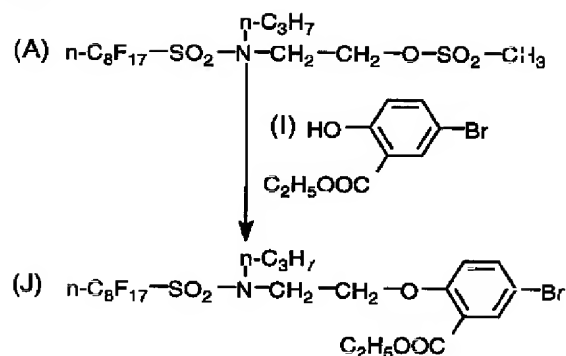
【化70】



【0113】(化合物(I)の合成) 5-ブロモサリチル酸56g (0.26モル)とオルト蟻酸エチル100mlとを混合し、140℃で3時間加熱撹拌した。反応液を減圧下で加熱しながら濃縮し、化合物(I) 63g (0.26モル)を得た。

【0114】

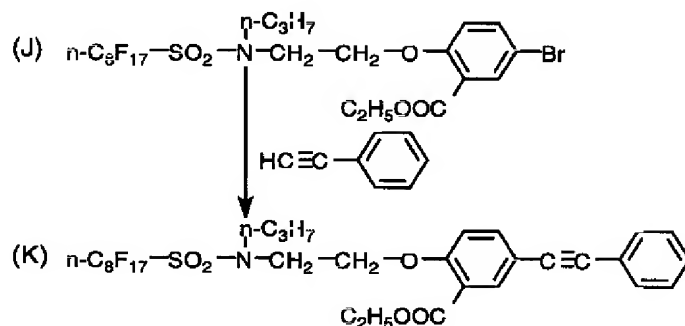
## 【化71】



【0115】(化合物(J)の合成) 実施例3で得られた化合物(A)と得られた化合物(I) 13 g (0.053モル)とをN,N-ジメチルホルムアミド100 mlに溶解し、炭酸カリウム30 g (0.21モル)を加えて120℃にて3時間加熱撹拌した。反応液を水1リットルにあげ、酢酸エチル1リットルで抽出した。有機相を4%希塩酸で洗い、有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で精製し、化合物(J)を41 g (0.05モル)得た。

## 【0116】

## 【化72】

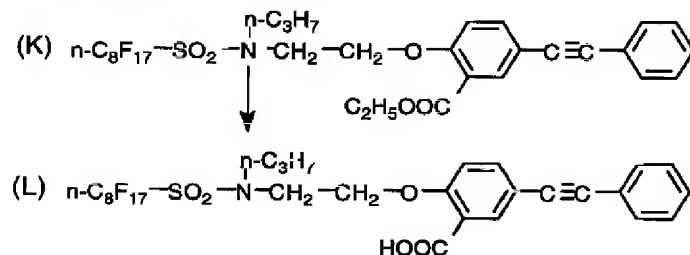


【0117】(化合物(K)の合成) 得られた化合物(J) 38.4 g (0.047モル)とフェニルアセチレン5.2 g (0.051モル)とをトリエチルアミン30 mlに加え、撹拌して溶解した。得られた溶液に、ビストリフェニルホスフィンジクロロパラジウム0.1 g、ヨウ化銅0.01 g、トリフェニルホスフィン0.2 gを加えて、120℃で3時間加熱撹拌した。反応液

を水500 mlにあげ、濃塩酸20 mlを加えて酢酸エチル500 mlで抽出し、有機相を減圧下で乾燥し、化合物(K)を油状物として得た。化合物(K)は精製せず、このまま次工程に用いた。

## 【0118】

## 【化73】

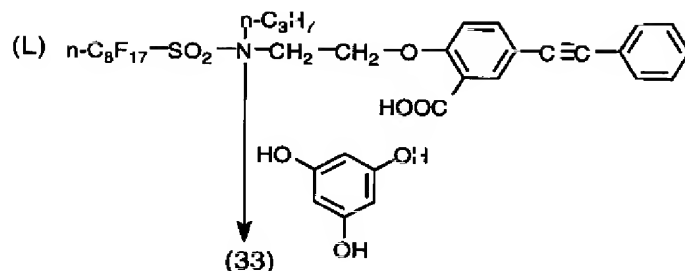


【0119】(化合物(L)の合成) 得られた化合物(K)をエタノール200 mlに溶解し、その溶液に水酸化ナトリウム12 g (0.3モル)を水200 mlに溶解したアルカリ水溶液を加え、80℃にて1時間加熱撹拌した。反応液を冷却後、反応液に水200 mlおよび濃塩酸30 mlを加えて、酢酸エチル500 mlで抽

出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製し、化合物(L)を28 g (0.035モル)得た。

## 【0120】

## 【化74】



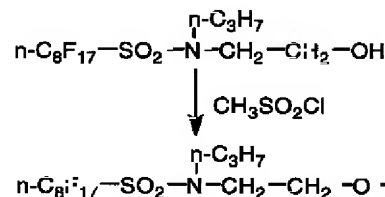
【0121】(化合物(33)の合成)メタンスルホニルクロリド1.16ml(0.015モル)をテトラヒドロフラン20mlに溶解し、 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却した。溶液に、得られた化合物(L)12.1g(0.015モル)とエチルジイソプロピルアミン2.8ml(0.015モル)をテトラヒドロフラン10mlに溶解した溶液を反応液の温度が $5^{\circ}\text{C}$ 以上にならない速度で滴下した。滴下後、室温にて30分間攪拌した。反応液を $5^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却し、エチルジイソプロピルアミン2.8ml(0.015モル)および4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.3g(2.4ミリモル)を加え、続いて1,3,5-トリヒドロキシベンゼン二水和物0.74g(4.6ミリモル)を硫酸ナトリウムで脱水したテトラヒドロキシフラン溶液10mlを滴下した。滴下後、反応液を室温で3時間攪拌した後、反応液を水200mlにあげ、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を減圧下にて濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=6/1)で精製し、化合物(33)を8g(3.3ミリモル)得た。融点は、 $148^{\circ}\text{C}$ であった。CDCl<sub>3</sub>を溶媒とする<sup>1</sup>H-NMR(TMS=0ppm.):8.60(s, 3H); 7.95(d, 3H); 7.85(d, 3H); 7.60(t, 3H); 7.40~7.52(m, 6H); 7.27(s, 3H); 4.40(bs, 6H); 3.72~4.10(m, 6H); 3.56(t, 6H); 1.50~1.90(m, 6H); 0.

80(t, 9H)

【0122】[実施例5]

【0123】

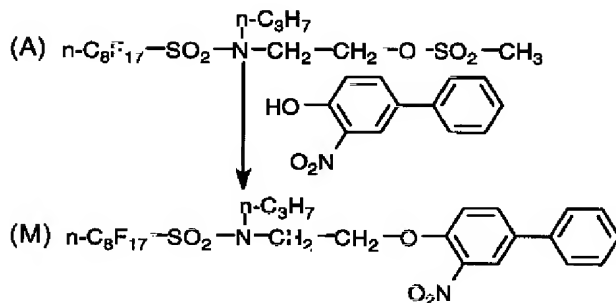
【化75】



【0124】(化合物(A)の合成)フッ素系界面活性剤(メガファックF-104、大日本インキ化学工業(株)製)58.6g(とリエチルアミン12.14gとをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、氷冷下、攪拌した。メタンスルホニルクロリド12.6gを約23分かけて滴下したところ、白沈が生じ、若干発熱した。滴下終了後、氷冷下にて50分間、室温にて15分間攪拌した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出および分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮したところ、目的とする化合物(A)を無色のワックス状固体として得た。収量は66.57g、収率はほぼ定量的であった。構造は、NMRと質量スペクトルで確認した。

【0125】

【化76】

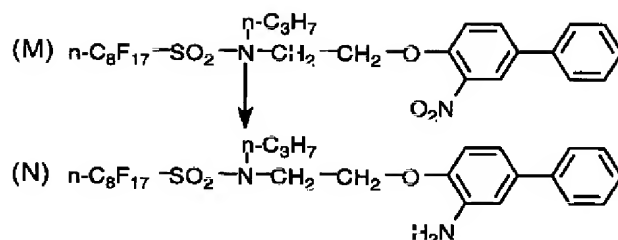


【0126】(化合物(M)の合成)2-ニトロ-4-フェニルフェノール8.61g、得られた化合物(A)31.84gおよび炭酸カリウム8.9gに、ジメチルホルムアミド150mlを加え、 $100^{\circ}\text{C}$ にて5時間加熱した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機

相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物(M)を淡黄色結晶として得た。収量は27.29g、収率は87%であった。構造はNMRおよび質量スペクトルで確認した。

【0127】

【化77】

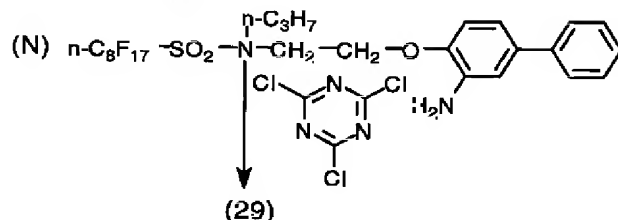


【0128】(化合物(N)の合成)還元鉄16g、塩化アンモニウム1.6g、水20ml、イソプロピルアルコール200mlを蒸気浴上にて加熱還流しながら攪拌し、その中に得られた化合物(M)を少しずつ加えた。2.5時間加熱還流し、TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を熱いままセライトにて濾過し、テト

ラヒドロフランにて洗浄した。これを濃縮したところ、目的とする化合物(N)を灰色結晶として得た。収量は16.56gであった。化合物(N)は精製せず、このまま次工程に用いた。

【0129】

【化78】

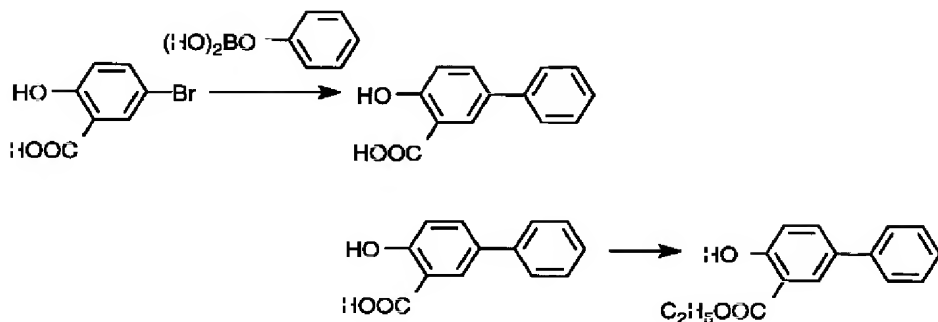


【0130】(化合物(29)の合成)得られた化合物(N)、炭酸カリウム3.59gおよび塩化シアヌル1.11gにメチルエチルケトン100mlを加え、3時間加熱還流した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製したところ、目的とする化合物(29)を粘稠な油状物として得た。収量は8.79gであった。構造は質量スペクトルで確認した。

【0131】[実施例6]

【0132】

【化79】



【0135】(5-フェニルサリチル酸エチルの合成)5-フェニルサリチル酸18.58gに、エタノール350ml、トルエン100mlおよび濃硫酸42mlを加え、14時間加熱還流した。TLCにて原料が大半消失したことを確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル

【0133】(5-フェニルサリチル酸の合成)5-ブロモサリチル酸21.7g、フェニル硼酸13.41gおよび炭酸カリウム15.28gを水400mlに溶解し、40分間室温にて攪拌した。TLCにて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする4-フェニルサリチル酸を無色結晶として得た。収量は18.58g、収率は87%であった。構造は質量スペクトルで確認した。

【0134】

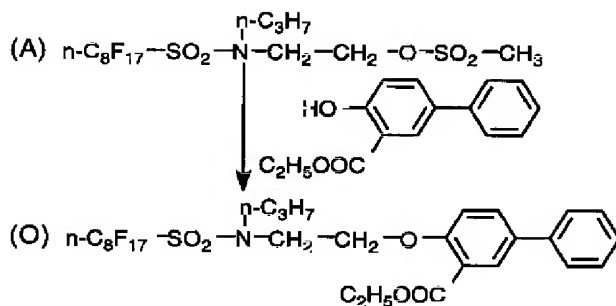
【化80】

中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を水および飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、エタノールにて再結晶したところ、目的とする5-フェニルサリチル酸エチルを無色結晶として得た。収量は11.53g、収率は55%であった。構造

は、NMRおよび質量スペクトルで確認した。

【0136】

【化81】

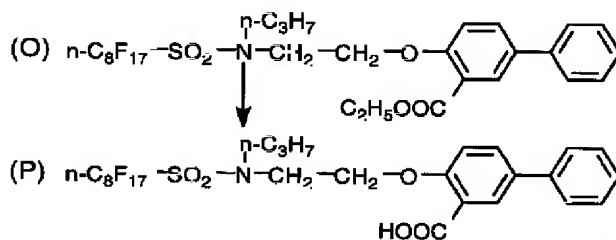


【0137】(化合物(O)の合成) 5-フェニルサリチル酸エチル 11.46 g、実施例5で得た化合物(A) 34.03 g、炭酸カリウム 11.2 g および ジメチルホルムアミド 150 ml を 100℃ にて加熱撹拌した。TLC にて反応の終了を確認した後、反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注いだ。抽出、分液の後、有機相を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥し

た。これを濃縮し、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物(O)を無色結晶として得た。収量は 33.10 g、収率は 86% であった。構造は、NMR および 質量スペクトルで確認した。

【0138】

【化82】

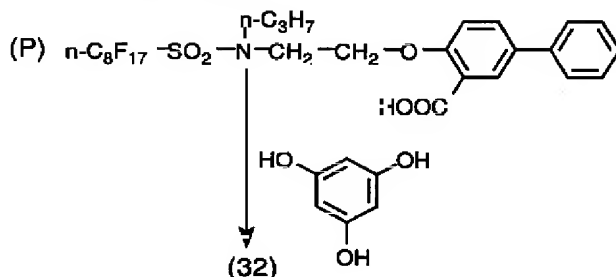


【0139】(化合物(P)の合成) 化合物(O) 15.8 g を 20 ml のテトラヒドロフランに溶解し、氷冷下、撹拌した。この中に 20 ml の水に溶解した 4.0 g の水酸化ナトリウムを加えた。反応液を 60℃ に加熱し、2時間撹拌した。TCL にて反応の終了を確認し

た後、反応液中に希塩酸を滴下した。析出した白色結晶をろ過し、水洗した。終了は 1.27 g、収率は定量的であった。

【0140】

【化83】



【0141】(化合物(32)の合成) 化合物(P) 7.03 g を塩化メチレン 60 ml に溶解し、ジメチルホルムアミドを一滴加え、窒素気流にて室温下、オキサリルクロリド 1.2 ml を滴下した。反応液を 2.5 時間加熱還流した。TLC にて反応の終了を確認した後、60℃ にて塩化メチレンを減圧留去した。得られた白色固体をテトラヒドロフラン 80 ml に溶解し、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン 0.38 g およびピリジン 5 ml を加え、60℃ にて 6 時間撹拌した。反応液を希塩酸-酢酸エチル中に注ぎ、抽出、分液の後、有機相を

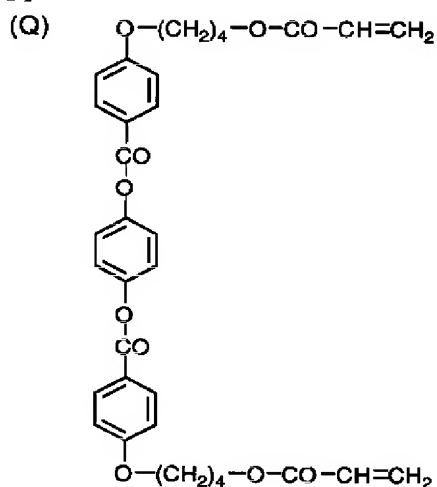
飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(溶出液: クロロホルム/ヘキサン=4/3)にて精製後、アセトニトリルにて再結晶したところ、目的とする化合物(32)を無色結晶として得た。収量は 3.24 g、収率は 45% であった。構造は、NMR および 質量スペクトルで確認した。

【0142】[応用例1] ガラス基板上に、ポリイミド配向膜(LX-1400、日立化成デュボン社製)を形成して、ラビング処理した。下記の棒状液晶性分子

(Q)に、化合物(27)を第1表に示す濃度となるように添加した。混合物をクロロホルムで約15重量%に希釈した。希釈液を配向膜の上に滴下して、第1表に示す回転速度でスピコートした。120℃のホットステージに乗せて、直ちに棒状液晶性分子の配向状態(初期配向)を偏光顕微鏡で観察した。棒状液晶性分子(Q)のみでは、107~166℃の温度範囲でネマティック相を示す。次に、混合物が等方性相となる温度(iso点)を測定した。そして、混合物をiso点以上に加熱してから、120℃における棒状液晶性分子の配向状態(加熱後配向)を偏光顕微鏡で観察した。以上の結果を第1表に示す。

【0 1 4 3】

【化84】



第1表

化合物(27) の濃度(%)	iso 点(℃)	回転速度1000rpm 初期配向	回転速度300rpm 加熱後配向	回転速度1000rpm 初期配向	回転速度300rpm 加熱後配向
なし	164.9	デュアル	デュアル	—	—
0.023	164.9	デュアル	モノ	海島	モノ
0.047	165.0	デュアル*	モノ	モノ	モノ
0.17	164.7	モノ**	モノ**	—	—
0.49	164.2	モノ**	モノ**	—	—
0.98	163.5	モノ***	モノ***	—	—
4.96	163.5	モノ***	モノ***	—	—
11.2	163.4	モノ***	モノ***	—	—

(註)

一： 実施せず

デュアル：デュアルドメイン（海島状のリバースチルトドメイン）が発生し、空気界面側で傾斜して、厚み方向にハイブリッド配向している状態

モノ： リバースチルトドメインの発生が全く無く、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）配向している状態

\* : 部分的にモノドメインに変化

\*\*： 濡性変化（高温側で濡れの良化）が発生

\*\*\*： 丸状相分離（直径20～300 $\mu$ mの円形等方性領域）の発生

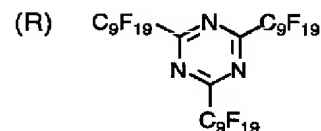
【0145】〔応用例2〕応用例1で用いた棒状液晶性分子（Q）に、化合物（28）、（29）、（30）、（31）、（32）、（33）、（34）、（35）または（36）を、1重量％添加した。混合物をクロロホルムで約15重量％に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。いずれの化合物を添加した場合においても、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。

【0146】〔参考例1〕応用例1で用いた棒状液晶性分子（Q）に、下記の比較化合物（R）、（S）、（T）、（U）または（V）を、1重量％添加した。混合物をクロロホルムで約15重量％に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態

を偏光顕微鏡で観察した。いずれの化合物を添加した場合においても、海島状のリバースチルトドメインが多数発生しており、配向促進効果が認められなかった。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性も劣化していた。

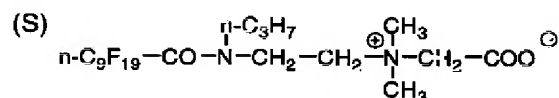
【0147】

【化85】



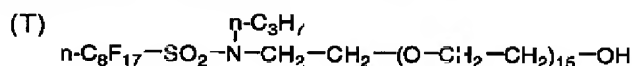
【0148】

【化86】



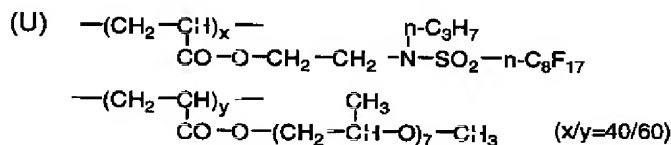
【0149】

【化87】



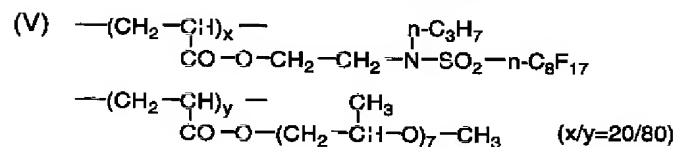
【0150】

【化88】



【0151】

【化89】



【0152】〔応用例3〕応用例1において、化合物（27）を添加しなかったサンプルについて、波長546nmにおけるレターデーションをセナルモン法により測定したところ、274nmであった。応用例1で用いた棒状液晶性分子（Q）に、化合物（27）を、1重量％添加した。混合物をクロロホルムで約15重量％に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。波長546nmにおけるレターデーションを測定したところ、388nmであった。

また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。別に、応用例1で用いた棒状液晶性分子（Q）に、化合物（45）を、1重量％添加した。混合物をクロロホルムで約15重量％に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。波長546nmにおけるレターデーションを測定したところ、197nmであった。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。

【0153】〔応用例4〕市販の非重合性液晶組成物（ZLI-1132、メルク社製）を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、2000rpmの回転速度でスピコートした。室温での配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、海島状のリバースチルトドメインが多数発生し、空気界面側で傾斜して、厚み方向にハイブリッド配向していた。次に、非重合性液晶組成物に化合物（27）、（29）、（31）、（34）または（36）を1重量%添加した。混合物をを応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、2000rpmの回転速度でスピコートした。室温での配向状態を偏光顕微鏡で観察した。いずれの化合物を添加した場合においても、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。また、化合物を添加しない状態と比較して、塗布適性の改善も認められた。

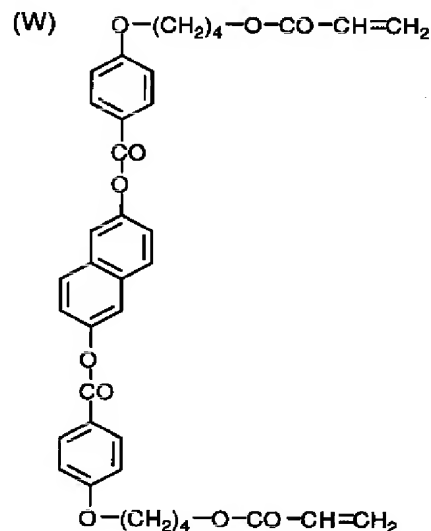
【0154】〔応用例5〕応用例1で用いた棒状液晶性分子（Q）に、化合物（30）を0.2重量%、さらに重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、2500rpmの回転速度でスピンコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、空気界面側で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。120℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、300mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図1に示す。図1のX軸は基板法線方向を0°とする光入射角度であり、Y軸は波長546nmで測定したレターデーション（nm）である。図1において、黒四角（■）は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値である。白丸（○）は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値である。図1に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、光軸が、基板面内でラビング方向に平行である。これは、固定された液晶性分子がホモジニアス配向していることを示している。

【0155】[応用例6] 下記の棒状液晶性分子(W)に、化合物(30)を0.2重量%、さらに重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、2500rpmの回転速度でスピコートした。140℃で1分間加熱し、140℃の状態です棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバーシブルドメインが全く発生しておらず、空気界面側

で水平配向して、厚み方向にもホモジニアス（モノドメイン）に配向していた。なお、棒状液晶性分子（W）のみでは、131～235℃の温度範囲でネマティック相を示す。

【0156】

【化90】



【0157】140℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、300mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図2に示す。図2のX軸は基板法線方向を0°とする光入射角度であり、Y軸は波長546nmで測定したレターデーション(nm)である。図2において、黒四角(■)は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値である。白丸(○)は、回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値である。図2に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、光軸が、基板面内でラビング方向に平行である。これは、固定された液晶性分子がホモジニアス配向していることを示している。

【0158】[参考例2] 応用例1で用いた棒状液晶性分子(Q)に、重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を3重量%添加した。混合物をクロロホルムで約10重量%に希釈した。希釈液を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、1000rpmの回転速度でスピコートした。120℃で1分間加熱し、120℃の状態では棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが発生していた。120℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、300mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた。結果を図3に示す。図3のX軸は基板法線方向を0°とする光入射角度であり、Y軸は波長546nmで測定したレ



ターデーション (nm) である。回転軸は、基板面内にあり、かつラビング方向に垂直であった。図3において、黒四角 (■) と白丸 (○) とは、それぞれ傾斜方向が異なるドメインごとの測定値である。図3に示される結果から明らかなように、作製した光学異方性素子では、固定された液晶性分子がドメイン毎に傾斜方向が異なるハイブリッド配向をしている。

【0159】〔応用例7〕下記の液晶性組成物を加温し

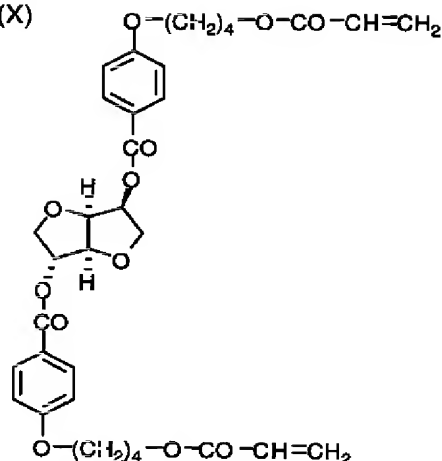
#### 液晶性組成物組成

下記の棒状液晶性分子 (X)	0.32重量部
応用例1で用いた棒状液晶性分子 (Q)	50重量部
応用例6で用いた棒状液晶性分子 (W)	50重量部
化合物 (30)	0.2重量部
重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製)	3重量部
クロロホルム	400重量部

【0161】

【化91】

(X)



【0162】130℃のまま、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用い、300 mJ/cm<sup>2</sup> の照射量で紫外線を照射し、棒状液晶性分子を重合させた。作製した光学異方性素子の液晶層の厚さは5.3 μmであり、波長550 nmで測定したレターデーションは860 nmであった。また、液晶性分子の捻れ角は240度であった。

【0163】〔応用例8〕厚さ100 μm、サイズ27

て調製した。液晶性組成物を応用例1で作製した配向膜の上に滴下して、500 rpmの回転速度でスピンコートした。130℃で1分間加熱し、130℃の状態で棒状液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。その結果、リバースチルトドメインが全く発生しておらず、均一にねじれ配向していた。

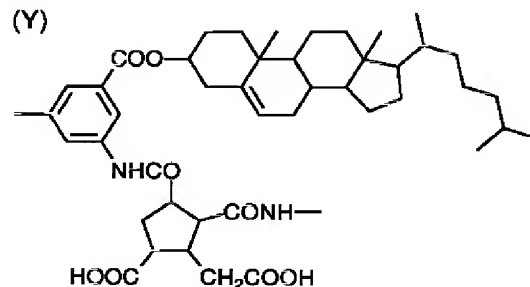
【0160】

0 mm×100 mmのトリアセチルセルロースフィルム (フジタック、富士写真フィルム (株) 製) を透明支持体として用いた。下記の繰り替えし単位 (Y) からなるポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して5重量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用いて透明支持体の上に塗布した。塗布層を、80℃の温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

【0164】

【化92】

(Y)



【0165】配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布し、130℃に加熱して、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。

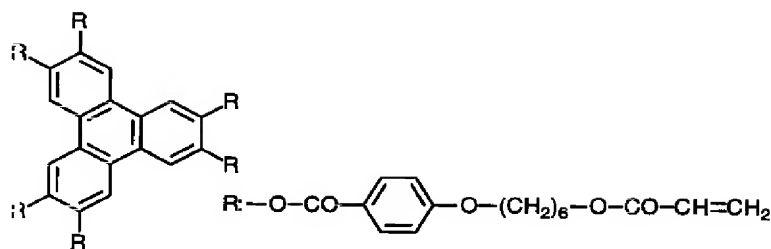
【0166】

#### 液晶層塗布液

下記のディスコティック液晶性分子 (Z)	100重量部
化合物 (32)	5.0重量部
光重合開始剤 (イルガキュア907、日本チバガイギー (株) 製)	0.2重量部
2-ブタノン	185重量部

【0167】

(Z)



【化93】

【0168】塗布層を130℃に加熱した状態で、4秒間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。このようにして、光学異方性素子を作製した。光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、89°であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向（モノドメイン配向）しており、配向欠陥は全く認められなかった。

【0169】〔応用例9〕クロロホルム1リットルに、化合物(20)0.1gを添加して、十分に混合して、溶解させた。得られた溶液に小サイズの鉄板を5分間浸漬し、引き上げた後で風乾した。試料鉄板に対する金属表面処理効果を評価するため、定法により水に対する接触角（濡れ性）を測定した。さらに、温度80℃、相対湿度90%で500時間放置（強制試験）したのち、同様に水に対する接触角（濡れ性）を測定した。次のような結果が得られた。

金属表面処理前の試料鉄板表面の接触角：8°

金属表面処理後の試料鉄板表面の接触角：81°

強制試験後の試料鉄板表面の接触角：79°

【0170】ついで、試料表面の非粘着性を評価するために、未硬化のエポキシ樹脂を二枚の試料鉄板の間にサンドウィッチし、エポキシ樹脂の硬化が完了した後に試料鉄板を剥離した。さらに、その剥離後の試料鉄板二枚の間にエポキシ樹脂をサンドウィッチし、硬化後剥離するという処理を5回連続して行った。次のような結果が得られた。

金属表面処理前の試料鉄板の剥離：不可

金属表面処理後の試料鉄板の剥離：容易

5回連続処理後の試料鉄板の剥離：容易

【0171】以上の結果から明らかなように、金属表面処理剤の適用が容易であり、また、優れた撥水性ばかりでなく、優れた非粘着性も達成されている。さらに、金

属表面処理剤としての性能の耐久性も優れている。

【0172】〔応用例10〕応用例9と同様に調製した処理液を、光ディスク複製用金型に適用した。金型を処理液に浸漬したところ、金属表面処理剤が金型の表面に強固に結合し、かつ金型表面の非常に微細な凹凸にも悪影響を与えない極めて薄い金属表面処理剤からなる被膜が形成された。この金型を使用して、繰り返し光ディスクを複製したところ、金型からの光ディスクの離型が良好であった。

【0173】〔応用例11〕応用例9と同様に調製した処理液を、インクジェットプリンタのノズル面に適用した。プリンタのノズルを処理液に浸漬し、窒素ガスを軽く流しながら乾燥したのち印字を行った。その結果、ノズル面の濡れが減少し、インクの噴射方向が安定し、ドットの形成も良好であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】応用例5で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図2】応用例6で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図3】参考例2で作製した光学異方性素子について、レターデーションの角度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【符号の説明】

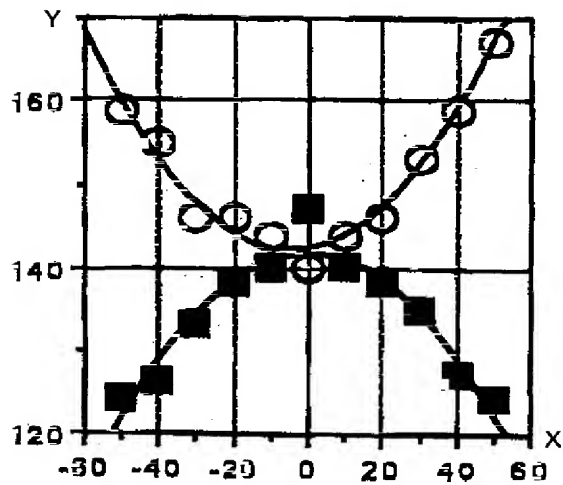
X 基板法線方向を0°とする光入射角度

Y 波長546nmで測定したレターデーション（nm）

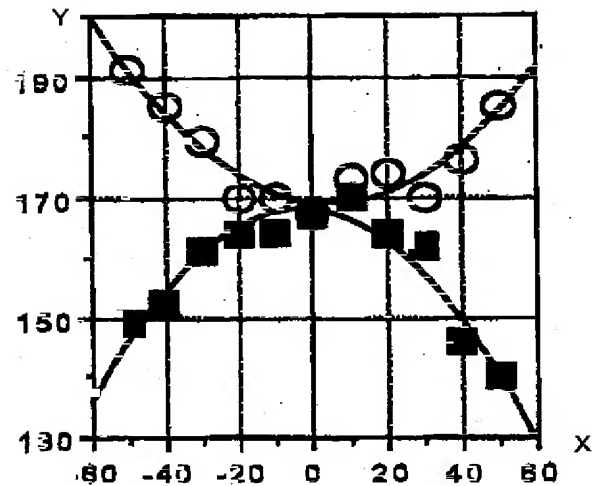
■ 回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に垂直な方向の測定値（図1および図2）または傾斜方向が異なるドメインごとの測定値（図3）

○ 回転軸が基板面内にあり、かつラビング方向に平行な方向の測定値（図1および図2）または傾斜方向が異なるドメインごとの測定値（図3）

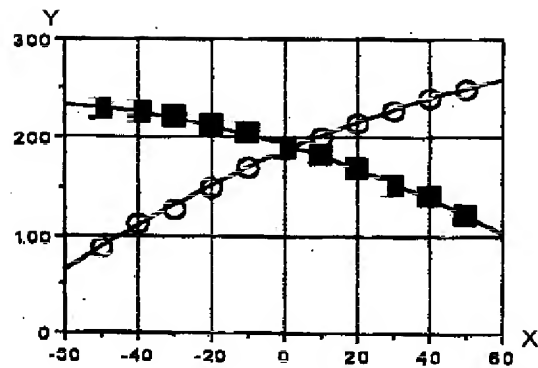
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

C 0 7 D 251/70  
307/42  
339/08  
401/14  
403/14  
417/14

C 0 7 D 251/70  
307/42  
339/08  
401/14  
403/14  
417/14

G 0 2 B 1/04  
5/30

G 0 2 B 1/04  
5/30

G 0 2 F 1/1337 5 2 0

G 0 2 F 1/1337 5 2 0

(72) 発明者 松岡 光進

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72) 発明者 竹内 寛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H049 BA46 BC09 BC22  
2H090 HB07Y HB13Y HB15Y HC05  
HC08 HC13 MB01  
4C023 PA07  
4C037 HA13  
4C063 AA05 CC34 CC43 CC62 CC67  
DD07 DD12 DD43 EE10  
4H006 AA01 AB64